

# **Beiträge zur Größencharakterisierung von Polyolefinen – Untersuchungen zu alternativen Lösungsmitteln und einer alternativen Trennmethode (HT-AF4)**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

genehmigte  
Dissertation  
vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Jan-Hendrik Arndt**  
aus Hildesheim

<b>Referent:</b>	<b>Prof. Dr. Matthias Rehahn</b>
<b>Korreferent:</b>	<b>Prof. Dr. Markus Busch</b>
<b>Tag der Einreichung:</b>	<b>13. Oktober 2015</b>
<b>Tag der mündlichen Prüfung:</b>	<b>07. Dezember 2015</b>

**Darmstadt 2016**

## Danksagung

Viele Menschen haben auf ihre Weise zum Entstehen dieser Arbeit in irgendeiner Form mit beigetragen und ich bin ihnen sehr zu Dank verpflichtet!

Zuallererst möchte ich an dieser Stelle Professor Matthias Rehahn für die Gelegenheit danken am DKI/LBF zur Analytik von Polyolefinen forschen zu können. Ebenso zu Dank verpflichtet bin ich meinem direkten Vorgesetzten Dr. Robert Brüll, der mich fortwährend bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützte, mich die Dinge immer wieder aus einer anderen Perspektive betrachten ließ und mir ebenso immer wieder mit Rat zur Seite stand. Danke!

Die Zeit während der diese Arbeit entstand wäre nicht dieselbe gewesen ohne meine Kollegen. Vielen Dank euch allen (!), beziehungsweise: Thanks a lot guys (!), für Trost, Aufmunterung und (manchmal auch notwendige) Ablenkung sowie viele interessante Diskussionen. Besonders hervorheben (und danken) möchte ich Dr. Tibor Macko, der mich immer wieder aufs Neue forderte und förderte.

Abschließend noch ein ganz großes Danke (!) an meine Freunde und meine Familie, deren fortwährender Unterstützung ich mir immer sicher sein konnte.

Jan

Diese Arbeit wurde am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF (ehemals deutsches Kunststoff Institut, DKI) unter Leitung von Prof. Dr. M. Rehahn in der Zeit von Dezember 2011 bis Mai 2015 durchgeführt.

## Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form eines AiF-Berichts und von Postern und Publikationen veröffentlicht.

AiF-Bericht:

### **„Alternative Lösungsmittel für die Hochtemperatur-Gelpermeationschromatographie“**

gefördertes Vorhaben IGF FV 17046 N

Poster:

J. H. Arndt, T. Macko, V. Busico, R. Brüll

### **„ELS detector and calibration of its response for polyolefins“**

4<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, 21.-24.10.2012, The Woodlands, TX, USA

J. H. Arndt, T. Macko, V. Busico, R. Brüll

### **„Calibration of ELS-Detector for quantitative HT-HPLC of polyolefins“**

Chemelot International Polyolefins Symposium, 07.-10.10.2012, Maastricht, Niederlande

J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll

### **„Influence of solvent on ELSD response in HT-HPLC analysis of polyolefins“**

6<sup>th</sup> International Symposium on the Separation and Characterization Natural and Synthetic Macromolecules (SCM 6), 06.-08.02.2013, Dresden, Deutschland

J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll, K. N. Prabhu

### **„Quantitative evaluation of the ELS detector response for linear polyethylene“**

HPLC 2013, 16.-20.06.2013, Amsterdam, Niederlande

J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll

**„HPLC of polyolefins with the ELSD – Evaluation of the response in a series of mobile phases“**

5<sup>th</sup> International Conference on Polyolefin Characterization, 21.-24.09.2014, Valencia, Spanien

J. H. Arndt, A. Henke, P. Steeman, M. van Duin, J. Tacx, R. Brüll

**„New developments in High-Temperature Field Flow Fractionation of polyolefins“**

The 17<sup>th</sup> International Symposium on Field and Flow based Separations, 12.-16.10.2014, Salt Lake City, USA

Publikationen:

J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll

**„Application of the evaporative light scattering detector to analytical problems in polymer science“**

Journal of Chromatography A, 2013, 1310, 1-14

J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll

**„Cloud point temperature measurements on polyolefins – Identification of potential new mobile phases for interactive liquid chromatography of polyolefins“**

Macromolecular Symposia, 2015, in press

T. Macko, J. H. Arndt, R. Brüll

**„Elution behavior of polypropylene with different tacticity – an overview“**

Macromolecular Symposia, 2015, in press

# Inhalt

Danksagung .....	1
Veröffentlichungen .....	3
Abkürzungen und Symbole .....	8
Abbildungsverzeichnis .....	11
Tabellenverzeichnis .....	14
1. Einleitung .....	15
2. Theoretische Hintergründe .....	19
2.1 Polyolefine .....	19
2.1.1 Synthese von Polyolefinen .....	20
2.1.1.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren .....	20
2.1.1.2 Kaminsky-Katalysatoren .....	21
2.1.1.3 Phillips-Katalysator .....	22
2.1.1.4 Freie radikalische Polymerisation .....	23
2.1.2 Verzweigungen .....	23
2.2 Größenseparationstechniken .....	26
2.2.1 Größenausschlusschromatographie (SEC) .....	27
2.2.2 Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4) .....	29
2.2.3 Vergleich SEC/AF4 .....	38
2.3 Detektion .....	41
2.3.1 Infrarotdetektor (IR-Detektor) .....	41
2.3.2 Verdampfungslichtstreuendetektor (ELSD) .....	42
2.3.3 Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS-Detektor) .....	44
2.4 Trübungstemperaturmessungen ( $T_{CP}$ -Messungen) .....	47
3. Experimentelles .....	49
3.1 Ermittlung von $T_{CP}$ .....	49
3.1.1 Polymerproben .....	49
3.1.2 Lösungsmittel .....	49

3.1.3	Untersuchungsapparatur .....	50
3.1.4	Experimentelle Durchführung.....	51
3.2	Untersuchungen zu alternativen Lösungsmitteln mittels HT-SEC / ELSD.....	52
3.2.1	Polymerproben .....	52
3.2.2	Instrumentelles .....	54
3.2.3	Probenvorbereitung und verwendete Lösungsmittel .....	54
3.3	Untersuchungen mit der HT-AF4 und vergleichende HT-SEC-Untersuchungen.....	56
3.3.1	Polymerproben .....	57
3.3.2	Allgemeines Vorgehen und Betriebsparameter bei HT-AF4-Untersuchungen.....	58
3.3.3	Parameter für vergleichende HT-SEC-Untersuchungen.....	58
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	59
4.1	Alternative Lösungsmittel für die HT-SEC .....	59
4.1.1	Ermittlung von Trübungstemperaturen ( $T_{CP}$ ) .....	59
4.1.2	Molmassenabhängigkeit des ELSD-Signals.....	66
4.1.2.1	Ergebnisse für HDPE.....	67
4.1.2.2	Ergebnisse für <i>it</i> -PP.....	69
4.1.2.3	Vergleich der Ergebnisse.....	70
4.1.3	Abhängigkeit des ELSD-Signal von der chemischen Zusammensetzung .....	72
4.1.4	Beobachtungen zur Reproduzierbarkeit.....	74
4.1.5	Fazit.....	75
4.2	HT-AF4-Untersuchungen .....	76
4.2.1	Untersuchungen zur Routinetauglichkeit der HT-AF4 .....	76
4.2.1.1	Stabilität von SGHT-Membranen .....	77
4.2.1.2	Retentionskapazität von SGHT-Membranen.....	78
4.2.1.3	Reproduzierbarkeit des Elutionsverhaltens bei Verwendung verschiedener SGHT-Membranen .....	86
4.2.2	Besonderheiten bei HT-AF4-Untersuchungen mit SGHT-Membranen.....	88
4.2.2.1	Verwendung von Antioxidantien.....	89
4.2.2.2	Void Peaks .....	91
4.2.2.3	Minimal möglicher Querfluss bei Verwendung eines Gradienten .....	93

4.2.2.4	Elution von Material nach Abschalten des Querflusses.....	94
4.2.2.5	Überladungseffekte.....	106
4.2.3	Analysen von Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie .....	110
4.2.3.1	Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %.....	111
4.2.3.2	Probe mit Langkettenverzweigungen .....	113
4.2.4	Fazit.....	115
5.	Schlussfolgerungen und Ausblick .....	117
6.	Literaturverzeichnis .....	120



## Abkürzungen und Symbole

Abkürzung	Bedeutung
$a$	empirischer Exponent
Å	Angström ( $10^{-10}$ m)
$\alpha$	Mark-Houwink-Exponent
$A_2$	zweiter Virialkoeffizient
Abb.	Abbildung
AF4	Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
$b$	empirischer Exponent (liefert Aussage zu Langkettenverzweigungen)
BHT	Butylhydroxytoluol, 2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol
$c$	Konzentration
COC	Cyclo-Olefin-Copolymere
CRYSTAF	<i>Crystallization Fractionation</i> , Kristallisationsfraktionierung
$\bar{D}$	Dispersität ( $M_w/M_n$ )
$d$	Schichtdicke
$d_H$	hydrodynamischer Radius
$D_K$	Diffusionskoeffizient
$\frac{dn}{dc}$	Brechungsindexinkrement
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Dynamische Differenzkalorimetrie
$E$	Extinktion
$\varepsilon$	Extinktionskoeffizient
ELSD	<i>Evaporative Light Scattering Detector</i> , Verdampfungslichtstreuendetektor
EP-Copolymere	Ethylen-Propylen-Copolymere
$F$	Kraft
$f$	Reibungskoeffizient
FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie
$\eta$	(Lösungsmittel-)Viskosität
$[\eta]$	intrinsische Viskosität
HDPE	<i>High Density Polyethylene</i> , Polyethylen hoher Dichte
HT	Hochtemperatur
HT-AF4	Hochtemperatur-Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung
HT-SEC	<i>High Temperature Size Exclusion Chromatography</i> , Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie
HT-SGIC	<i>High Temperature Solvent Gradient Interaction Chromatography</i> , Hochtemperaturwechselwirkungschromatographie mit

	Lösungsmittelgradient
$I_0$	eintreffende Lichtintensität
$ID$	Innendurchmesser
$it$ -PP	isotaktisches Polypropylen
IR-Detektor	Infrarot-Detektor
Irgafos 168	Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit
$I_\theta$	unter dem Winkel $\theta$ gestreute Lichtintensität
$K$	empirischer Mark-Houwink-Koeffizient
$k$	Boltzmann-Konstante
$K^*$	optische Konstante
$K_{SEC}$	Verteilungskoeffizient
$L$	Länge
$l$	Mittlerer Abstand zwischen Analytmolekülen und Akkumulationswand (AF4)
$\lambda_0$	Vakuumwellenlänge des einfallenden Lichts (MALS)
$\lambda_R$	Retentionsparameter
LDPE	<i>Low Density Polyethylene</i> , Polyethylen geringer Dichte
LLDPE	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> , Lineares Polyethylen geringer Dichte
$M$	Molmasse
MALS	<i>Multi Angle Light Scattering detector</i> , Vielwinkellichtstreuendetektor
MAO	Methylaluminiumoxan
$M_n$	zahlenmittlere Molmasse
$M_p$	Peakmolmasse
$M_w$	gewichtsmittlere Molmasse
$n$	Brechungsindex
$N_A$	Avogadrokonstante
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy</i> , Kernresonanzspektroskopie
ODCB	ortho-Dichlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol
$P(\theta)$	Partikelstreu faktor
PE	Polyethylen
PL	<i>Polymer Laboratories</i>
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSS	<i>Polymer Standards Service</i>
$R$	Retentionsverhältnis
$r$	Abstand zwischen Streuvolumen und Detektor (MALS)
$\langle r^2 \rangle_z$	z-mittleres Streumassenradiusquadrat

$R(\theta)$	<i>excess rayleigh ratio</i> , Rayleigh-Verhältnis
$R_g$	Gyrationsradius
RI-Detektor	<i>Refractive Index detector</i> , Brechungsindexdetektor
RSD	<i>Relative Standard Deviation</i> , relative Standardabweichung
S	MALS-Signal
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> , Größenausschlusschromatographie
SGHT-Membran	<i>Second Generation High Temperature membrane</i> , Hochtemperatur-Membran der zweiten Generation
SGIC	<i>Solvent Gradient Interaction Chromatography</i> , Wechselwirkungschromatographie mit Lösungsmittelgradient
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> , Signal-zu-Rausch-Verhältnis
SRM	<i>Standard Reference Material</i> , Standard-Referenzmaterial
$T$	Temperatur
$\theta$	Streuwinkel
$t_0$	Totzeit des Systems (AF4)
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
$T_{CP}$	Trübungstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TIP-Fluss	<i>Total Input flow</i> , Transportfluss
$t_R$	Retentionszeit
TREF	<i>Temperature Rising Elution Fractionation</i>
UHMW	<i>Ultra High Molar Mass material</i> , Material mit ultrahoher Molmasse
UHMWPE	<i>Ultra High Molar Mass Polyethylene</i> , Polyethylen mit ultrahoher Molmasse (> $10^6$ g/mol)
$V_D$	Volumen des Flüssigkeitsstroms in Richtung der Detektoren (AF4)
$V_F$	Fokusflussvolumen
$V_i$	stationäres Flüssigkeitsvolumen
$V_m$	gesamtes Flüssigkeitsvolumen (SEC)
$V_0$	mobiles Flüssigkeitsvolumen
$V_Q$	Querflussvolumen
$V_R$	Retentionsvolumen
$V_T$	Trennkanalvolumen
$V_{Trans}$	Transportflussvolumen
$w$	Kanalhöhe
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> , Röntgendiffraktion
z-Mittel	Zentrifugen-Mittel

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Propagation einer PE-Kette an einem Ziegler-Natta-Katalysator gemäß dem Mechanismus nach Cossée und Arlman.....	20
Abbildung 2: Abbruch der Polymerisation von Ethen an einem Ziegler-Natta-Katalysator ....	21
Abbildung 3: Aktivierung des Phillips-Katalysators. ....	22
Abbildung 4: Schematische Darstellung der Struktur von HDPE, LDPE und LLDPE .....	23
Abbildung 5: Konformationsplot für ein lineares PE .....	25
Abbildung 6: Schematische Darstellung eines HT-AF4-Kanals.....	31
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Flüsse und der Position der Analytmoleküle in einem AF4-Kanal während der Fokussierungsphase. ....	33
Abbildung 8: Vereinfachte schematische Darstellung des AF4-Trennprinzips. ....	34
Abbildung 9: Veränderung der verschiedenen Flüsse während einer typischen AF4-Trennung .....	35
Abbildung 10: Konformationsplot eines langkettenverzweigten PE.....	40
Abbildung 11: Schematische Darstellung des Aufbaus eines ELSD und der darin ablaufenden Prozesse.....	43
Abbildung 12: Schematische Darstellung der Apparatur, die für die Bestimmung der $T_{CP}$ von Polyolefinlösungen verwendet wurde .....	51
Abbildung 13: Graphische $T_{CP}$ -Bestimmung für HDPE in Shellsol T. ....	52
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Aufbaus des eingesetzten AF2000-HT-Systems.....	56
Abbildung 15: Beziehung zwischen den Dipolmomenten einiger Lösungsmittel und der entsprechenden $T_{CP}$ für PE in diesen Lösungsmitteln.....	62
Abbildung 16: Vergleich der $T_{CP}$ von <i>it</i> -PP und HDPE in 63 verschiedenen Lösungsmitteln. ....	64
Abbildung 17: Beziehung zwischen der $\theta$ -Temperatur für PE und den zugehörigen $T_{CP}$ in verschiedenen Lösungsmitteln .....	65
Abbildung 18: Beziehung zwischen dem Mark-Houwink-Exponenten $\alpha$ für PE und der zugehörigen $T_{CP}$ in verschiedenen Lösungsmitteln.....	65
Abbildung 19: Beziehung zwischen der $\theta$ -Temperatur für <i>it</i> -PP und der zugehörigen $T_{CP}$ in drei verschiedenen Lösungsmitteln .....	66
Abbildung 20: Erhaltene Peakflächen für HDPE-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in zehn verschiedenen Lösungsmitteln .....	67
Abbildung 21: Erhaltene Peakflächen für HDPE-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in acht weiteren Lösungsmitteln .....	68
Abbildung 22: Erhaltene Peakflächen für <i>it</i> -PP-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in zehn verschiedenen Lösungsmitteln.....	69

Abbildung 23: Erhaltene Peakflächen für <i>it</i> -PP-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in acht weiteren Lösungsmitteln .....	70
Abbildung 24: Erhaltene Peakflächen für EP-Copolymere mit unterschiedlichen Ethylengehalten in sechs verschiedenen Lösungsmitteln .....	73
Abbildung 25: Ergebnis von Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Injektion des bei den Untersuchungen eingesetzten HT-SEC-Analysesystems (PL GPC 210) mit PS.....	74
Abbildung 26: Flussprogramm, das bei Untersuchungen zur Intaktheit der Membran und zur Retention von Standards unterschiedlicher Molmasse verwendet wurde .....	77
Abbildung 27: Peakflächen, die bei einer Analyse von eng verteilten PS-Standards unterschiedlicher Molmasse erhalten wurden.....	79
Abbildung 28: Flussprogramm, das bei ersten Untersuchungen mit PS-Standards verwendet wurde. ....	80
Abbildung 29: Ergebnisse einer Untersuchung eines PS-Standards mit unterschiedlichen maximalen Querflüssen.....	80
Abbildung 30: Flussprogramm, das bei Untersuchungen zur Retentionskapazität von SGHT-Membranen mit PE-Standards zunächst verwendet wurde .....	82
Abbildung 31: Elutionsprofil eines PE-Standards.....	82
Abbildung 32: Wiederfindungen die für PE-Standards unterschiedlicher Molmasse ermittelt wurden. ....	85
Abbildung 33: Vergleich der Wiederfindungen für PE-Standards unterschiedlicher Molmasse die mit zwei verschiedenen Membranen ermittelt wurden.....	86
Abbildung 34: Elutionsprofile die bei einer Analyse von NIST SRM 1496 unter Verwendung von zwei verschiedenen SGHT-Membranen erhalten wurden. ....	87
Abbildung 35: Vergleich der Elutionsprofile die bei Untersuchungen von NIST SRM 1496 unter Verwendung von drei verschiedenen SGHT-Membranen erhalten wurden.....	88
Abbildung 36: Vergleich der erhaltenen Basislinien für den IR-Detektor bei HT-AF4-Messungen unter Verwendung von TCB mit Antioxidantien.....	89
Abbildung 37: AF4-Trennung von NIST SRM 1496 .....	91
Abbildung 38: Vergleich der Ergebnisse die bei einer HT-AF4-Analyse von NIST SRM 1496 unter nahezu identischen Bedingungen mit einer Membran der ersten Generation und einer SGHT-Membran erhalten wurden.....	92
Abbildung 39: HT-SEC-Analyse des fraktionierten Void Peak-Materials im Vergleich zu einer Analyse der unfraktionierten Probe (NIST SRM 1496).....	92
Abbildung 40: Effekt der Reduktion des Querflusses auf 0,05 mL/min auf das Signal des MALS (Probe NIST SRM 1496).....	94
Abbildung 41: Analyse von NIST SRM 1475, die die Elution einer kleinen Menge Probenmaterial zeigt, nachdem der Querfluss gestoppt wurde.....	95

Abbildung 42: Elutionsprofil und Molmassen, die bei einer HT-AF4-Analyse eines UHMWPE-Standards ermittelt wurden .....	95
Abbildung 43: Normalisierte Darstellung der Ergebnisse von Analysen von NIST SRM 1496 in verschiedenen Konzentrationen .....	98
Abbildung 44: Normalisierte Darstellung des Ergebnisses einer Analyse von NIST SRM 1496 in einer Konzentration von 0,1 g/L. ....	99
Abbildung 45: Einfluss unterschiedlicher Fokuszeiten auf die Menge an nacheluierendem Material .....	100
Abbildung 46: Vergleich einer Untersuchung von NIST SRM 1496 mit und ohne Verwendung eines Fokusflusses.....	100
Abbildung 47: Einfluss verschiedener maximaler Querflüsse auf die Menge an Material, die nach Abschalten des Querflusses eluiert.....	101
Abbildung 48: Einfluss der Analysentemperatur auf das Phänomen des nacheluierenden Materials .....	102
Abbildung 49: Einfluss der Elutionsflussrate auf das Phänomen des nacheluierenden Materials .....	103
Abbildung 50: Einfluss einer Unterbrechung des Querflusses am Ende des Flussprogramms auf das Phänomen des nacheluierenden Materials .....	104
Abbildung 51: Einfluss der Dauer einer Unterbrechung des Querflusses am Ende des Flussprogramms auf das nacheluierende Material .....	104
Abbildung 52: Reduktion der Menge an nacheluierendem Material durch vier kurze Unterbrechungen des Querflusses am Ende des Flussprogramms .....	105
Abbildung 53: Flussprogramm, das bei den Untersuchungen zu Überladungseffekten verwendet wurde .....	107
Abbildung 54: Analyse von NIST SRM 1496 in fünf verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4 .....	108
Abbildung 55: Normalisierte Darstellung der Ergebnisse von Analysen von NIST SRM 1496 in vier verschiedenen Konzentrationen.....	108
Abbildung 56: Analyse eines PE-Standards in fünf verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4 .....	109
Abbildung 57: Analyse eines PE-Standards in drei verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4 .....	109
Abbildung 58: Flussprogramm das bei der Analyse von Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie verwendet wurde.....	111
Abbildung 59: Ergebnis der HT-SEC-Analyse einer Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %. ....	112

Abbildung 60: Ergebnis einer HT-AF4-Analyse einer PE-Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %.....	112
Abbildung 61: Ergebnis einer HT-SEC-Analyse einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen.....	113
Abbildung 62: Ergebnis einer HT-AF4-Analyse einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen.....	113
Abbildung 63: Konformationsplot einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen ermittelt aus HT-SEC-Ergebnissen.....	114
Abbildung 64: Konformationsplot einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen ermittelt aus HT-AF4-Ergebnissen.....	115

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mittlere Molmassen der verwendeten HDPE- und <i>it</i> -PP-Standards nach Angaben der Hersteller.....	53
Tabelle 2: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung und mittlere Molmassen der verwendeten EP-Copolymere.....	53
Tabelle 3: Untersuchungstemperaturen und Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel.....	55
Tabelle 4: Proben die bei Untersuchungen zur Retentionskapazität von SGHT-Membranen eingesetzt wurden .....	57
Tabelle 5: $T_{CP}$ die für PE und PP in 63 verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt wurden.....	59
Tabelle 6: Überblick über die untersuchten Lösungsmittel mit den wichtigsten Ergebnissen sowie ungefähre Preise .....	71

## 1. Einleitung

Polyolefine sind heutzutage die am häufigsten produzierten und damit wichtigsten, synthetischen Polymere überhaupt. Die jährliche Produktion liegt bei über 100 Millionen Tonnen und wächst stetig weiter [1-3]. Die immense (wirtschaftliche) Bedeutung von Polyolefinen wird unterstrichen durch die hohe Verbreitung von aus Polyolefinen gefertigten Materialien. In seinem täglichen Leben kommt jeder Mensch ständig mit ihnen in Kontakt, da die Anwendungsmöglichkeiten von einfachen Folien und Verpackungen über Rohre und Isolationsmaterialien bis hin zum Ausgangsmaterial für Autoinnendesign oder Spielzeuge reichen [4-7].

Polyolefine zeichnen sich somit durch eine enorme Vielseitigkeit aus. Insbesondere gibt es einige Nischenanwendungen, bei denen Spezialpolyolefine zum Einsatz kommen. Diese Materialien werden in deutlich geringerer Menge hergestellt als Massenprodukte wie Folien. Die Absatzpreise sind aber entsprechend höher, sodass sie ebenfalls eine immense wirtschaftliche Bedeutung haben. Zu den Spezialitäten gehören zum Beispiel Polyolefine mit besonderen optischen Eigenschaften (Cyclo-Olefin-Copolymere (COC)) [8] und vor allem ultrahochmolekulare (*Ultra High Molecular Weight*, UHMW) Polyolefine, insbesondere ultrahochmolekulares Polyethylen (*Ultra High Molecular Weight Poly Ethylene*, UHMWPE). Letzteres findet zum Beispiel Anwendung in der Medizintechnik in Form künstlicher Gelenke [9-12], im Anlagenbau [13-17] und als Ausgangsmaterial für schusshemmende Bekleidung, die zunehmend aus UHMWPE-Fasern gefertigt wird [18, 19].

Um zu gewährleisten, dass Polyolefine die an sie gestellten Anforderungen erfüllen, aber auch um neue Produkte zu entwickeln, ist eine analytische Charakterisierung dieser Materialien unumgänglich. Neben der chemischen Zusammensetzung ist, wie bei allen Polymeren, ihre Molmassenverteilung einer der wichtigsten molekularen Parameter. Zur Ermittlung der Molmassenverteilung ist sowohl in der Industrie als auch in der Forschung die Größenausschlusschromatographie bei hohen Temperaturen (*High Temperature Size Exclusion Chromatography*, HT-SEC) fest etabliert [20-23]. Da Polyolefine auf Grund ihres teilkristallinen Charakters bei Raumtemperatur absolut unlöslich sind, sind Temperaturen im Bereich von ca. 140 - 160 °C dabei unerlässlich [23-25].

Die (HT-)SEC beruht im Wesentlichen auf der dynamischen Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts. Näheres zur Funktionsweise der Methode findet sich in Kapitel 2.2.1. Die Trennung findet streng genommen anhand des hydrodynamischen Volumens statt. Da dieses jedoch bei Polymeren weitgehend mit der Molmasse korreliert, wird die HT-SEC vereinfachend als Methode zur Trennung nach Molmasse betrachtet und bezeichnet [20, 25].



Die HT-SEC wird gemäß ASTM 6474 - 12 standardmäßig unter Verwendung von 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) als Lösungsmittel und einem Brechungsindexdetektor (RI-Detektor) zur Konzentrationsbestimmung durchgeführt [21]. TCB ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Polyolefine, zeichnet sich jedoch durch einige problematische Eigenschaften aus. Chlorierte Aromaten allgemein und TCB im Besonderen sind als hochgradig gefährdend für Böden und Gewässer eingestuft. Sie zeigen eine hohe Neigung zur Bioakkumulation und in Zellkultur- und Tierversuchen wurde eine Reduktion der Wachstumsrate sowie teilweise eine karzinogene Wirkung beschrieben [26-30]. Aus diesen Gründen wären alternative, weniger problematische Lösungsmittel für Polyolefine hochwillkommen. Die wenigen (alternativ zu TCB) bei der HT-SEC einsetzbaren Lösungsmittel, die bekannt sind (z.B. 1-Chlor-Naphthalin [31], 1,2-Dichlorbenzol (ODCB) [32] und Tetrachlorethylen [33]), zeichnen sich durch ähnlich problematische Eigenschaften aus wie TCB selbst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher darauf hingearbeitet, Lösungsmittel für die HT-SEC zu identifizieren, die toxikologisch und ökologisch weitgehend unbedenklich und unter ökonomischen Gesichtspunkten konkurrenzfähig sind, um mit diesen TCB ersetzen zu können.

Das größte Hindernis stellt dabei die Detektion dar. Für die Funktion eines RI-Detektors ist es essentiell, dass das so genannte Brechungsindexinkrement  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  möglichst groß ist [20]. Als Brechungsindexinkrement bezeichnet man die Änderung des Brechungsindex  $n$  eines Lösungsmittels in Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  des darin gelösten Polymers (oder allgemeiner Analyts). Je größer  $\frac{dn}{dc}$  ist, desto höher ist die Empfindlichkeit des Detektors und desto geringer ist die Konzentration an Polymer, die gerade noch sicher detektiert werden kann. Polyolefine zeigen allerdings in den allermeisten Lösungsmitteln ein eher kleines  $\frac{dn}{dc}$  [34, 35]. Bisher (und auch dies erst seit kurzem) ist nur ein Lösungsmittel bekannt, das sich sowohl durch eine geringe toxikologische und ökologische Gefährdung als auch durch ein hohes  $\frac{dn}{dc}$  und damit gute Detektionseigenschaften auszeichnet. Dabei handelt es sich um Butylal [36]. Dieses Lösungsmittel ist im Verhältnis zu TCB jedoch relativ teuer und hat bisher keine weitere Verbreitung gefunden.

Um die  $\frac{dn}{dc}$ -Problematik zu umgehen, lassen sich alternative Detektoren einsetzen. Zunehmend haben daher Infrarot-Detektoren (IR-Detektoren) Einsatz in der Polyolefin-Analytik gefunden [25, 37-40]. Dieser Detektortyp stellt jedoch ebenfalls Anforderungen an die spektralen Eigenschaften des Lösungsmittels: Da die Detektion hier auf der Absorption von Infrarot-Licht durch die Anregung aliphatischer C-H-Schwingungen beruht, kommen Substanzen, deren molekulare Struktur aliphatische C-H-Bindungen aufweist, nicht als Lösungsmittel für die HT-SEC von Polyolefinen mit einem IR-Detektor in

Betracht [20, 25]. Dies schließt einen Großteil aller organischen Lösungsmittel aus, womit auch ein IR-Detektor eher ungeeignet für die Suche nach alternativen Lösungsmitteln für die HT-SEC ist.

Im Bereich der Wechselwirkungschromatographie (*Solvent Gradient Interactive Chromatography*, SGIC) von Polyolefinen (Hochtemperatur-SGIC, HT-SGIC) hat sich ein weiterer Detektortyp durchgesetzt, der mit nahezu allen Lösungsmitteln kompatibel ist. Dabei handelt es sich um den Verdampfungslichtstreuendetektor (*Evaporative Light Scattering Detector*, ELSD) [25, 37, 38, 41, 42]. Da in einem ELSD das Lösungsmittel verdampft wird, ist für eine erfolgreiche Detektion zunächst nur entscheidend, dass der Siedepunkt des Lösungsmittels deutlich unterhalb des Siedepunkts des Analyten liegt, was für Polymere im Allgemeinen eine leicht erfüllbare Bedingung ist [43-46]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, welche Lösungsmittel als potentielle Alternative zu TCB in Betracht kommen, wenn ein ELSD eingesetzt wird. Dabei stand neben der allgemeinen Identifikation von Lösungsmitteln für Polyolefine vor allem die Frage im Raum, inwieweit die Detektorantwort des ELSD von molekularen Charakteristika der Polyolefine beeinflusst wird. Die Detektorantwort eines ELSD wird generell von einer deutlich größeren Zahl an Faktoren beeinflusst als dies bei RI- und IR-Detektoren der Fall ist [43-45]. Praktische Untersuchungen zum Einfluss einiger wichtiger Faktoren waren daher unumgänglich. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse haben auch für HT-SGIC-Untersuchungen hohe Relevanz. Nach bisherigem Kenntnisstand ist es nicht möglich, HT-SGIC-Untersuchungen quantitativ durchzuführen, da die Detektorantwort des ELSD vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst wird und damit (auf Grund der eingesetzten Lösungsmittelgradienten) sich im Laufe einer Untersuchung ändert [43, 45]. Es bestand nun die Hoffnung, dass auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten Korrekturfaktoren (oder Lösungsmittelkombinationen) ermittelt werden können, die statt der bisherigen qualitativen bis semiquantitativen Auswertung eine vollquantitative Auswertung ermöglichen.

Über die beschriebenen Bemühungen zu alternativen Lösungsmitteln hinaus beschäftigt sich diese Arbeit ebenso mit der Größentrennung von Polyolefinen mit einer alternativen Methode. In der Vergangenheit hat sich die HT-SEC als problembehaftet erwiesen, wenn es um die Trennung sehr hochmolekularer (ultrahochmolekularer) oder langkettenverzweigter (vgl. Kapitel 2.1.2) Polyolefine geht [13, 47-50]. Dabei ist die eingeschränkte Eignung der Methode für die Untersuchung von Polyolefinen mit den genannten Charakteristika eine direkte Folge des Trennprinzips. Teilweise ist es möglich diese Einschränkungen (insbesondere für UHMW-Proben) zu umgehen, indem sehr spezielle Trennbedingungen gewählt werden [48]. Im Allgemeinen erweist sich die HT-SEC aber als unzureichend für die Untersuchung ultrahochmolekularer und langkettenverzweigter Proben. Um diesem Problem

zu begegnen, wurde im Jahr 2007 eine Größenseparationsmethode für Polyolefine basierend auf dem Prinzip der Feldflussfraktionierung (FFF) entwickelt, die Hochtemperatur-Asymmetrischer-Fluss-Feldflussfraktionierung (HT-AF4) [16, 25, 51, 52]. Dieser Entwicklung gingen erste Studien zu FFF-Untersuchungen bei hoher Temperatur in den 90er Jahren voraus [51, 53].

Der große Vorteil von FFF-Methoden liegt darin, dass sie keine stationäre Phase benötigen, welche zu den angesprochenen Schwierigkeiten bei HT-SEC-Analysen führt [47, 54]. Die HT-AF4-Trennung wird in einem Kanal realisiert. Darin werden zwei verschiedene Flüsse erzeugt, deren Zusammenspiel zur Trennung einer in den Kanal eingebrachten Probe führt [55, 56]. Um dabei einen der beiden Flüsse, den so genannten Querfluss, realisieren zu können, wird der Kanal an seiner Unterseite von einer semipermeablen Membran abgeschlossen. Bei ersten Implementationen der Methode führte jedoch diese Membran zu Problemen. Sie erwies sich einerseits als instabil und zeigte andererseits deutliche Variationen der Permeabilität beim Vergleich mehrerer Membranen. Erste Untersuchungen mit der Methode durch Otte [16, 52, 57] und Mes [51] zeigten zwar durchaus vielversprechende Ergebnisse, aber weitere Bemühungen um die HT-AF4 wurden auf Grund der genannten Probleme eingestellt.

Die Motivation, sich erneut mit der Technik auseinander zu setzen, lieferte eine technische Weiterentwicklung der Membranen durch den Hersteller, die, nach dessen Angaben, zu einer deutlich stabileren Membrangeneration mit verminderter und deutlich reproduzierbarer Permeabilität geführt hat. Diese zweite Generation von Hochtemperatur-AF4-Membranen (*Second Generation High Temperature membranes*, SGHT-Membranen) wurde im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht. Dabei fanden sich unerwartete Unterschiede hinsichtlich des Elutionsverhaltens untersuchter Proben im Vergleich zu Untersuchungen mit der ersten Generation der Membranen. Folglich wurden weitere Experimente durchgeführt, um die Ursachen für die beobachteten Unterschiede zu ermitteln und um Strategien zu entwickeln, die dabei helfen, zukünftig mit den teils unerwünschten Effekten umzugehen. Die so gewonnenen Erkenntnisse zur HT-AF4 stellen die zweite wichtige Säule dieser Arbeit dar.

## 2. Theoretische Hintergründe

### 2.1 Polyolefine

Als Polyolefine bezeichnet man Polymere, die aus Alkenen hergestellt werden. Der einfachste Vertreter ist Polyethylen (PE), das neben Polypropylen (PP) auch der wichtigste Vertreter ist [1]. Nicht nur hat PE heutzutage eine immense Bedeutung, auch die Geschichte der Polyolefine begann mit PE. Das Material wurde zunächst zufällig vom deutschen Chemiker von Pechmann entdeckt, der bei Experimenten mit Diazomethan im Jahre 1898 eine weiße, wachsartige Substanz erzeugte [7, 58, 59]. Wie sich herausstellte, führte er damit die erste bekannte Synthese von PE durch. Erst im Jahre 1933 wurde diese Pionierleistung bei Hochdruckexperimenten von Fawcett und Gibson wiederholt [7, 60]. Ausgehend von dieser Entdeckung gelang es Perrin schließlich, einen reproduzierbaren Hochdrucksyntheseprozess für PE zu entwickeln [7, 61].

Perrins' Entwicklung war bereits ein wichtiger Schritt hin zu der heutigen Bedeutung von Polyolefinen. Jedoch führte erst die Entdeckung von Katalysatoren, die wesentlich mildere Produktionsbedingungen ermöglichen, zum eigentlichen Durchbruch. Es gelang gleich zweifach, und zwar 1958 Banks und Hogan mit der Entdeckung des Phillips-Katalysators [62] und davor schon 1953 Ziegler mit der Entdeckung von Katalysatoren des Ziegler-Typs [7, 63], mildere Polymerisationsbedingungen für die Synthese von Polyolefinen zu erreichen. Die zuletzt genannten Katalysatoren sind heute wesentlich besser unter dem Namen Ziegler-Natta-Katalysatoren bekannt. Natta zeigte weiterhin, dass sich diese Katalysatoren zur Erzeugung von isotaktischem PP (*it*-PP) eignen [64, 65]. Gemeinsam erhielten Ziegler und Natta 1963 den Chemie-Nobelpreis für „ihre Entdeckungen im Bereich der Chemie und Technologie von Hochpolymeren“ [66].

Sowohl der Phillips-Katalysator als auch Ziegler-Natta-Katalysatoren werden bis heute in industriellen Prozessen zur Herstellung von Polyolefinen eingesetzt. Dabei werden jedoch nicht mehr nur einfache Polyolefine wie HDPE (*High Density PE*, Polyethylen hoher Dichte, vgl. Kapitel 2.1.2) oder *it*-PP (mit ungenau bekannten Molmassen) erzeugt. Zusätzlich hat sich eine Vielzahl von Produkten auf dem Markt etabliert, die in ihren Eigenschaften präzise an bestimmte Anwendungen angepasst wurden [67].

Was PE und PP anbelangt, sind neben der Molmassenverteilung Verzweigungen ein wichtiger Faktor bei der Einstellung ihrer Anwendungseigenschaften. So wird im Folgenden zunächst auf die Synthese von Polyolefinen am Beispiel von PE eingegangen werden, um im darauf folgenden Kapitel die Erzeugung und den Nachweis von Verzweigungen näher zu erläutern.

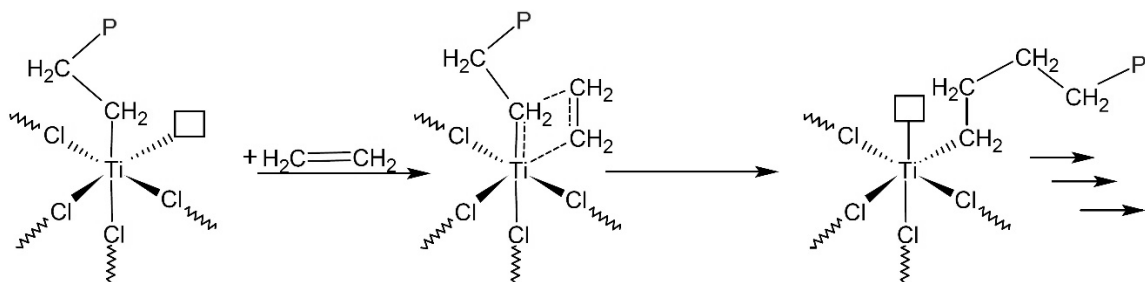
### 2.1.1 Synthese von Polyolefinen

Moderne technische Synthese-Prozesse für Polyolefine sind in der Regel Übergangsmetall-katalysiert. Ziegler-Natta-Katalysatoren und der Phillips-Katalysator wurden bereits erwähnt. 1980 wurde ein weiterer Katalysatortyp vorgestellt, der seitdem immens an Bedeutung gewonnen hat: Die Kaminsky-Katalysatoren bzw. Metallocen-Katalysatoren oder *single-site* Katalysatoren. Diese können als Weiterentwicklung der Ziegler-Natta-Katalysatoren verstanden werden, unterscheiden sich von diesen aber insbesondere in Bezug auf die Produkteigenschaften (s. u.) [66].

#### 2.1.1.1 Ziegler-Natta-Katalysatoren

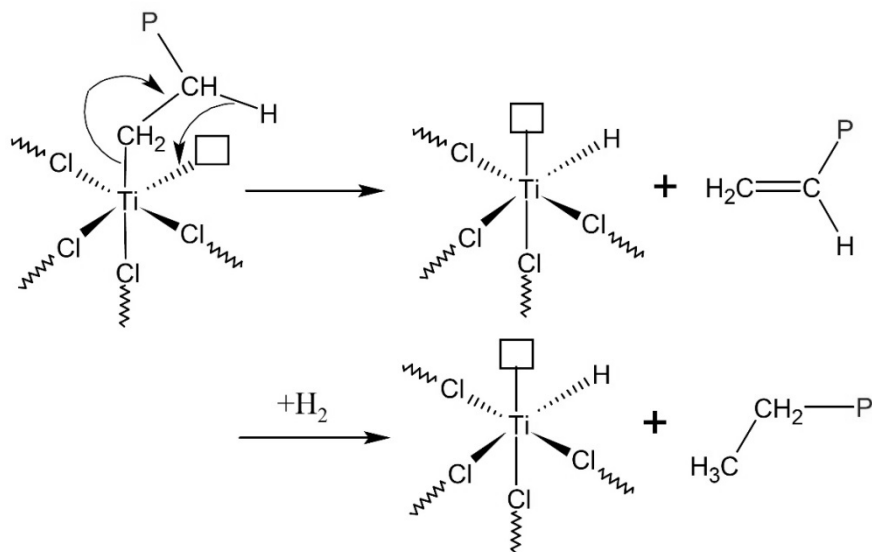
Bei Ziegler-Natta-Katalysatoren handelt es sich um mehrkomponentige Systeme aus metallorganischen Hauptgruppen-Verbindungen als Co-Katalysator (aus Gruppe I – III, industriell vor allem Aluminiumalkyle) und Übergangsmetallverbindungen (aus den Gruppen IV – VI, industriell vor allem Titanchloride). Ein typisches Katalysatorsystem ist Triethylaluminium als Hauptgruppenverbindung und Titantetrachlorid als Übergangsmetallverbindung [66, 68]. Zusätzlich werden in modernen Verfahren weitere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Magnesiumchlorid als Trägermaterial, eingesetzt. Durch die Fixierung des katalytisch aktiven Titankomplexes auf einem Trägermaterial lassen sich sehr hohe Taktizitäten erreichen. Zudem kann die katalytische Aktivität durch elektronische Wechselwirkungen zwischen Titan und Trägermaterial gesteigert werden [68-72].

Der Wirkmechanismus eines Ziegler-Natta-Katalysators lässt sich am besten am Beispiel der Polymerisation von Ethen erläutern. Zunächst erfolgt die Aktivierung mit Triethylaluminium. Dabei wird das Titan zum einen reduziert und zum anderen alkyliert [70, 73]. Für den weiteren Mechanismus wurde 1964 von Cossée und Arlman eine Polyinsertion vorgeschlagen (Abbildung 1) [74, 75].



**Abbildung 1:** Propagation einer PE-Kette an einem Ziegler-Natta-Katalysator gemäß dem Mechanismus nach Cossée und Arlman. Eigene Darstellung in Anlehnung an [74].

Zunächst koordiniert ein Ethenmolekül an der freien Bindungsstelle des Titankomplexes, woraufhin sich ein viergliedriger Übergangszustand bildet. Das Ethenmolekül insertiert dann in die Metall-Kohlenstoffbindung (zwischen Titan und Polymerkette) und die Kette wächst durch Iteration dieser Schritte. Der Abbruch der Reaktion findet schließlich durch  $\beta$ -Hydridübertragung unter Bildung eines Alkens statt oder (in Gegenwart von molekularem Wasserstoff) unter Bildung eines Alkans (Abbildung 2). Die Abbruchreaktion mit Wasserstoff wird insbesondere zur Steuerung der erhaltenen Molmassen genutzt [74-76].



**Abbildung 2:** Abbruch der Polymerisation von Ethen an einem Ziegler-Natta-Katalysator durch  $\beta$ -Hydrid-Übertragung (oben) bzw. Hydrogenolyse (unten). Eigene Darstellung in Anlehnung an [76].

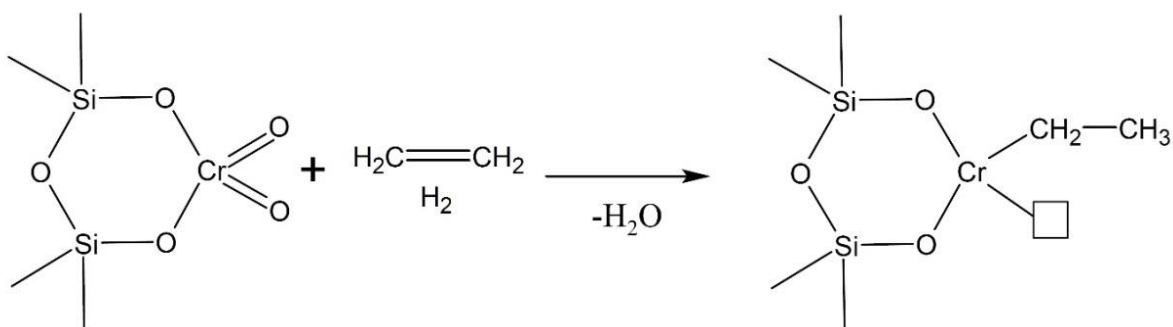
### 2.1.1.2 Kaminsky-Katalysatoren

Kaminsky-Katalysatoren sind in ihrer Vorstufe Metallocen-Chlorid-Komplexe von Übergangsmetallen der Gruppe IV (insbesondere Zirkon). Auch diese Komplexe benötigen einen Co-Katalysator, zeigen jedoch mit den üblichen Co-Katalysatoren für Ziegler-Natta-Katalysatoren (wie Triethylaluminium) nur eine geringe katalytische Aktivität. Als Co-Katalysator hat sich hier Methylaluminiumoxan (MAO) bewährt, mit dem die Metallocen-Katalysatoren sogar höhere Aktivitäten erzielen als die klassischen Ziegler-Natta-Katalysatoren. Die Funktionsweise von MAO ist noch nicht vollständig verstanden, jedoch ist bekannt, dass es das Übergangsmetall im Metallocenkomplex alkyliert und eine freie Koordinationsstelle an diesem erzeugen kann [66, 77, 78]. Neben seiner Funktion als Aktivator reagiert MAO auch mit Fremdstoffen und wirkt somit als Reinigungsmittel [66, 79]. MAO ist eine Mischung verschiedener Oligomere und hat somit keine fest definierte Struktur [80].

Die besonderen Vorteile von Kaminsky-Katalysatoren liegen in ihrer hohen Spezifität. Da sie nur eine katalytisch wirksame Koordinationsstelle aufweisen (*single-site*), lassen sich mit Kaminsky-Katalysatoren Polyolefine mit vergleichsweise engen Molmassenverteilungen und sehr hoher Stereoregularität erzeugen [66]. Durch Variation der Liganden lassen sich Molmassenverteilung und Taktizität gezielt einstellen. Dies ermöglicht Produkte mit engeren Molmassenverteilungen und geringeren Taktizitätsunterschieden als dies mit Katalysatoren erreicht werden kann, die mehrere katalytische Zentren aufweisen (klassische Ziegler-Natta-Katalysatoren, Phillips-Katalysator). Darüber hinaus lässt sich mit Kaminsky-Katalysatoren ein breiteres Spektrum an Monomeren inkorporieren, sodass sich Produkte etablieren konnten, die mit Ziegler-Natta-Katalysatoren nicht herstellbar sind. Ein Beispiel sind Cyclo-Olefin-Copolymere, die einzigartige optische Eigenschaften und eine hohe Biokompatibilität zeigen [8, 66]. Sie werden zum Beispiel für Linsen und im medizinischen Bereich (Behälter, Spritzen), aber auch allgemein als Verpackungsmaterial, vor allem für elektronische Güter, eingesetzt [8, 81].

### 2.1.1.3 Phillips-Katalysator

Als Phillips-Katalysator bezeichnet man Chromtrioxid auf Silicat als Trägermaterial. Ein Co-Katalysator ist hier nicht nötig. Stattdessen findet die Aktivierung durch das Substrat Ethen in Gegenwart weiterer Reduktionsmittel wie Wasserstoff statt (Abbildung 3). Die Polymerisation verläuft wie bei Ziegler-Natta-Katalysatoren (vgl. Abbildung 1, Kapitel 2.1.1.1) über einen Insertionsmechanismus und der Abbruch über eine Hydridübertragung, wobei stets eine endständige Doppelbindung gebildet wird. Eine Hydrogenolyse findet, anders als bei Ziegler-Natta-Katalysatoren, nicht statt [82].



**Abbildung 3:** Aktivierung des Phillips-Katalysators. Eigene Darstellung in Anlehnung an [82].

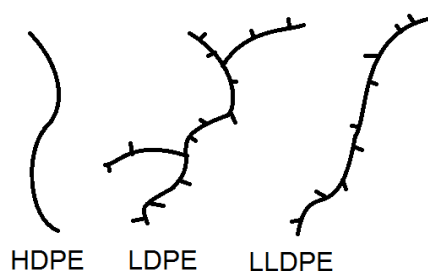
#### 2.1.1.4 Freie radikalische Polymerisation

Neben den vorgestellten Übergangsmetall-katalysierten Syntheserouten besteht für PE auch die Möglichkeit dieses durch freie radikalische Polymerisation bei hohen Drücken (1500 bis 3500 bar) und hohen Temperaturen (100 bis 300 °C) in Anwesenheit von Radikalstartern herzustellen [7]. Dieser Syntheseweg führt in besonderem Maße zur Ausbildung von Verzweigungen, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird.

#### 2.1.2 Verzweigungen

Verzweigungen stellen ein wichtiges Strukturelement von Polymeren dar. Als Verzweigung bezeichnet man dabei jeden Punkt der Polymerkette, an dem diese sich in mindestens zwei Richtungen fortsetzt (Seitenketten an der Polymerhauptkette). Verzweigungen werden in erster Linie in Kurzkettenverzweigungen und Langkettenverzweigungen unterteilt [55, 83, 84]. Eine klare Grenze zwischen beiden Verzweigungsarten bezüglich der Kettenlänge lässt sich dabei nicht benennen. Kurzkettenverzweigungen sind jedoch im Allgemeinen uniformer und auf wenige Wiederholungseinheiten beschränkt. Häufig wird als Definition für Kurzkettenverzweigungen eine Kettenlänge von nicht mehr als sechs Kohlenstoffatomen angegeben. Dies ist die maximale Kettenlänge, die in  $^{13}\text{C}$ -NMR-Experimenten analytisch zugänglich ist, welche häufig zur Unterscheidung von Kurz- und Langkettenverzweigungen eingesetzt werden. Verzweigungen lassen sich einerseits durch Copolymerisation und andererseits durch die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln erzeugen [83-85].

Sowohl Kurzketten- als auch Langkettenverzweigungen haben enormen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften eines Polymers. Da Kurzkettenverzweigungen Einfluss auf die Kristallinität eines Polymers haben, beeinflussen sie insbesondere auch dessen optische Eigenschaften [84, 86]. Am Beispiel von PE lässt sich der Einfluss von Verzweigungen gut verdeutlichen. Grob unterscheidet man PE hoher Dichte (HDPE), PE geringer Dichte (low density PE (LDPE)) und lineares PE geringer Dichte (linear low density PE (LLDPE)) [87-90]. Deren jeweilige Struktur ist in Abbildung 4 dargestellt.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Struktur von HDPE, LDPE und LLDPE. Eigene Darstellung in Anlehnung an [91].



Die Bezeichnungen HDPE, LDPE und LLDPE deuten bereits das (insbesondere historisch) bedeutendste Unterscheidungskriterium der drei Varianten von PE an, die Dichte des Materials. HDPE hat im Vergleich zu den beiden anderen PE-Typen eine verhältnismäßig hohe Dichte, da das Material nur schwach verzweigt ist, was es sehr kristallin macht. Es wird katalytisch bei geringem Druck hergestellt [90].

LDPE ist dem gegenüber reich an Kurz- und Langkettenverzweigungen. Es wird durch freie radikalische Polymerisation bei hohem Druck hergestellt. Die Verzweigungen entstehen durch die Übertragung von Radikalen entlang der Kette (*back-biting*) oder zwischen verschiedenen Ketten [84, 90].

LLDPE zeigt hauptsächlich Kurzkettenverzweigungen, die durch gezielte Copolymerisation von Ethen mit anderen  $\alpha$ -Olefinen wie 1-Buten oder 1-Octen gebildet werden. In seinen Eigenschaften ist es LDPE ähnlich, hat aber gegenüber diesem den Vorteil, dass es sich katalytisch, also unter milderen Reaktionsbedingungen, herstellen lässt und seine Eigenschaften gezielter eingestellt werden können (Variation der Art und Menge des Co-Monomers) [90, 91].

Die Anwesenheit von Kurzkettenverzweigungen lässt sich über NMR-Spektroskopie nachweisen. Für die Praxis ist jedoch oftmals eine Aussage zur Verteilung interessanter. Ob verschiedene Polyolefinketten in einer Probe eine unterschiedliche Anzahl an Kurzkettenverzweigungen aufweisen lässt sich mit verschiedenen Trennmethode bestimmen [84, 86]. Lange Zeit wurden dazu Fraktionierungen mit *Temperature Rising Elution Fractionation* (TREF) [92-94] und später auch Kristallisationsfraktionierung (*Crystallization Analysis Fractionation*, CRYSTAF) [40, 95-97] vorgenommen. Bei beiden analytischen Techniken handelt es sich um Methoden, die nach Kristallisationstemperatur trennen. Bei TREF-Untersuchungen wird das Polyolefin zunächst gelöst und dann in einer chromatographischen Säule kristallisieren gelassen. In einem zweiten Schritt wird die Temperatur der Säule langsam erhöht, während diese von Lösungsmittel durchströmt wird. Die Menge an eluierendem Polyolefin wird in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Bei CRYSTAF-Untersuchungen wird eine Polyolefinlösung langsam abkühlen gelassen und der in Lösung verbleibende Polyolefinanteil in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt.

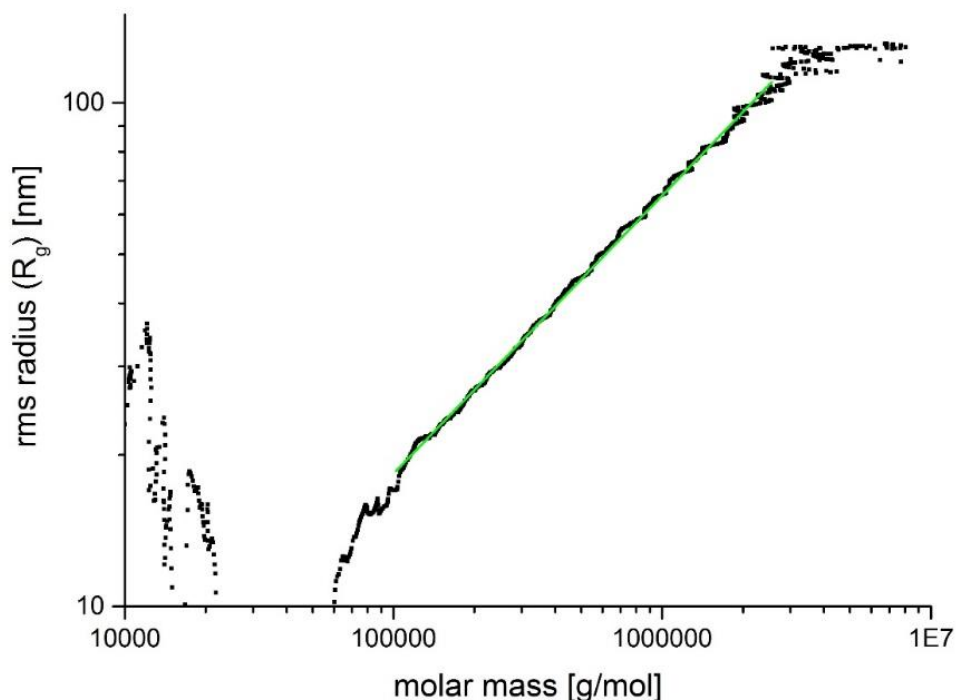
Je mehr Kurzkettenverzweigungen ein Polyolefinmolekül aufweist, desto geringer ist seine Kristallisationstemperatur. Die Trennung nach Kristallisationstemperatur entspricht damit weitgehend einer Trennung nach Kurzkettenverzweigungsgehalt. Eine Charakterisierung nichtkristalliner Proben(-anteile) ist jedoch mit TREF/CRYSTAF nicht möglich. Erst 2009 konnte eine Methode basierend auf der Wechselwirkungschromatographie (HT-SGIC, stationäre Phase Hypercarb<sup>TM</sup>, Gradient 1-Decanol  $\rightarrow$  TCB) gefunden werden die den

kristallisationsbasierten Methoden zunehmend Konkurrenz macht und sich insbesondere durch deutlich kürzere Analysenzeiten auszeichnet [38, 41, 98, 99].

Der Nachweis von Langkettenverzweigungen ist gegenüber dem von Kurzkettenverzweigungen aufwendiger zu führen. Hier sind rheologische Untersuchungen ein bedeutender Ansatz [83, 84]. Verbreitet ist jedoch auch die Bestimmung des Gyrationsradius in Lösung (in Relation zur Molmasse) mittels Vielwinkellichtstreuung was die Kopplung mit einer Größenseparationsmethode voraussetzt (vgl. Kapitel 2.3.3) [47, 55, 100, 101]. Dabei wird ausgenutzt, dass Polymere in Lösung typischerweise eine Zufallsknäuel-Konformation (*random coil conformation*) einnehmen. Für ein Polymermolekül in dieser Konformation ist bekannt, dass zwischen Molmasse  $M$  und Gyrationsradius  $R_g$  eine Abhängigkeit gemäß Gleichung (1) besteht.

$$R_g = a M^b \quad (1)$$

Der Exponent  $b$  beträgt dabei für ein lineares Polymer in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel theoretisch 0,588 [51, 55, 102, 103]. Vergleicht man ein lineares und ein langkettenverzweigtes Polymermolekül unter gleichen Bedingungen zeigt das lineare Molekül einen größeren Gyrationsradius, da die langen Seitenketten die Molmasse stärker als den Gyrationsradius beeinflussen. In der Folge findet man für langkettenverzweigte Polymere immer  $b < 0,588$ , sodass sich aus dem Wert für  $b$  Rückschlüsse auf das Vorhandensein von Langkettenverzweigungen ziehen lassen.



**Abbildung 5:** Konformationsplot für ein lineares PE (Steigung des grün markierten Abschnitts: 0,58).

Zur Bestimmung von  $b$  verwendet man Konformationsplots. Hierzu werden Gyrationsradien gegen Molmassen in einem Log-Log-Plot aufgetragen und die Steigung des linearen Abschnitts des Plots untersucht. Durch die logarithmische Auftragung entspricht die Steigung dem gesuchten Exponenten  $b$  [50, 51, 55, 104]. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 5 einen entsprechenden Log-Log-Plot für ein lineares PE.

## 2.2 Größenseparationstechniken

Eine der wichtigsten Methode zur Ermittlung der Molmassenverteilung von Polymeren ist heutzutage die Größenausschlusschromatographie (*Size Exclusion Chromatography*, SEC), eine Technik, die 1959 erstmals vorgestellt wurde [20, 55, 105].

Die SEC erlaubt es, Polymermoleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen zu trennen. Unter definierten Bedingungen steht dieses in enger Beziehung zur Molmasse der Moleküle [20, 25, 55]. Trotz ihrer hohen Relevanz ist die Untersuchung besonders hochmolekularer Proben mittels SEC mit Problemen behaftet, auf die im Folgenden näher einzugehen sein wird. Als weitere Methode, die die SEC insbesondere im Bereich der Charakterisierung besonders hochmolekularer Proben hervorragend ergänzt, wurde 1966 das Prinzip der FFF vorgestellt [55, 106]. Auch auf Grund mangelnder Verfügbarkeit passender kommerzieller Geräte verbreitete sich diese Methode jedoch wesentlich langsamer und hat bis heute noch nicht dieselbe Bedeutung wie die SEC erlangt.

Im Folgenden soll auf das unterschiedliche Funktionsprinzip beider Methoden (SEC und FFF) eingegangen werden, um dann in einem abschließenden Vergleich die individuellen Stärken und Schwächen der Methoden einander gegenüber zu stellen. Da die beschriebenen Prinzipien allgemein gültig sind, wird auf die Besonderheiten der Hochtemperaturvarianten der Methoden nur eingegangen, soweit Unterschiede zu den Normaltemperaturvarianten existieren. Zur Bestimmung der Molmassen von Polymeren existieren über die genannten Methoden, SEC und FFF hinaus, natürlich noch einige weitere (Osmometrie, Viskosimetrie, Lichtstreuung) [55, 107, 108]. Diese stellen jedoch keine Trennmethoden dar, so dass sie nur mittlere Werte und keine Verteilungen liefern können. Für diese Arbeit haben sie, mit Ausnahme von Lichtstreuung (siehe dazu Kapitel 2.3.3), daher auch keine Bedeutung.

### 2.2.1 Größenausschlusschromatographie (SEC)

Die SEC stellt eine flüssigchromatographische Methode dar. Entsprechende Untersuchungen finden somit in Lösung statt und basieren auf der Verteilung einer Probe zwischen einer (quasi-)stationären und einer mobilen Phase [20, 55, 107, 108].

Die Trennung erfolgt in einer chromatographischen Säule. Das Füllmaterial der Säule sind poröse Partikel. Die Poren dieser Partikel haben unterschiedliche Größen. Abhängig von ihrem hydrodynamischen Volumen können Polymermoleküle bei ihrem Weg durch die Säule in unterschiedlich viele dieser Poren eindringen. Triebfeder dafür ist der osmotische Druck, der sich zwischen polymerhaltiger Lösung und polymerfreiem Lösemittel im Poreninnenraum ausbildet. Das Lösemittel im Poreninneren stellt folglich auch die quasistationäre Phase bei dieser chromatographischen Trennung dar [20, 55].

Je kleiner das hydrodynamische Volumen eines Moleküls, desto mehr Poren sind diesem zugänglich und desto größer ist das Volumen, das dem Molekül innerhalb der Säule zur Verfügung steht. Dies führt dazu, dass größere Moleküle die Säule schneller verlassen als kleinere Moleküle, also eine Trennung erfolgt. Für Moleküle gleicher Geometrie (gleicher Zahl an Verzweigungen) ist dies auch gleichbedeutend mit einer Trennung nach Molmasse [20, 55].

Das Flüssigkeitsvolumen in einer SEC-Säule lässt sich in einen quasistationären Anteil ( $V_i$ ) und einen mobilen Anteil ( $V_0$ ) einteilen. Das gesamte Flüssigkeitsvolumen ( $V_m$ ) lässt sich dann gemäß Gleichung (2) ausdrücken.

$$V_m = V_0 + V_i \quad (2)$$

Analog ergibt sich das Retentionsvolumen ( $V_R$ ) aus Gleichung (3). Das Retentionsvolumen ist das Volumen, das die Säule passieren muss, um ein Molekül mit einem bestimmten hydrodynamischen Radius durch die Säule zu befördern (zu eluieren). Der Verteilungskoeffizient  $K_{SEC}$  beschreibt die Verteilung (quasi die Aufenthaltszeit des Moleküls) zwischen mobilem und quasistationärem Volumen.

$$V_R = V_0 + K_{SEC}V_i \quad (3)$$

Der Verteilungskoeffizient kann Werte von null bis eins annehmen und steht in direkter Relation zum hydrodynamischen Volumen der untersuchten Moleküle. Moleküle mit einem Verteilungskoeffizienten von Null sind größer als alle Poren und können in keine Pore eindringen. Man sagt, das hydrodynamische Volumen dieser Moleküle ist oberhalb der oberen Ausschlussgrenze. Für alle Moleküle, deren Verteilungskoeffizient null ist, kann keine Trennung erreicht werden und ihr Retentionsvolumen entspricht dem mobilen Volumen ( $V_0$ ), auch Totvolumen der Säule genannt. Analog ist die untere „Ausschlussgrenze“ bzw. Grenze

der totalen Permeation durch einen Verteilungskoeffizienten von eins gekennzeichnet. Moleküle mit einem Verteilungskoeffizienten von eins können sich im gesamten Säulenvolumen verteilen, da sie klein genug sind, um in alle Poren einzudringen und werden ebenfalls nicht mehr getrennt. Ihr Retentionsvolumen entspricht damit  $V_m$ . Ab welchem hydrodynamischen Radius die genannten Grenzen erreicht werden, in welchem Größenbereich also eine Trennung überhaupt möglich ist, hängt somit von der Porengrößenverteilung des Füllmaterials der chromatographischen Säule ab [20, 55].

Für Moleküle deren Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Extremfällen 0 und 1 liegt ergeben sich theoretisch diskrete Elutionsvolumina, die sich bei entsprechender Detektion als diskrete Peaks zeigen. Im Falle von Polymerproben findet man jedoch quasi-kontinuierliche Verteilungen der Molmassen bzw. hydrodynamischen Radien. Da zudem noch peakverbreiternde Effekte (Diffusionseffekte) auftreten, resultiert für Polymerproben in aller Regel eine kontinuierliche Verteilungskurve, die als Summation vieler diskreter Peaks aufgefasst werden kann [20, 55].

Diese Verteilungskurve liefert zunächst nur Informationen zur Anzahl von Molekülen, die ein bestimmtes Retentionsvolumen zeigen. Um diese Informationen nun in die eigentlich gesuchte Molmassenverteilung zu übersetzen, gibt es zwei prinzipielle Ansätze. Der klassische Ansatz ist die Kalibration der Elutionsvolumina (bzw. der Elutionszeiten) mit Polymerstandards bekannter Molmasse. Aus der Kenntnis der Elutionsvolumina von Proben, deren Molmasse bekannt ist, können die Elutionsvolumina allgemein mit Molmassen korreliert und die Verteilungskurve der Elutionsvolumina in eine Molmassenverteilungskurve umgerechnet werden. Dieser Ansatz ist schwieriger zu verfolgen, wenn keine geeigneten Standards des zu untersuchenden Polymers zur Verfügung stehen. In so einem Fall greift man meist auf Standards anderer Polymere zurück, die besser verfügbar sind. Bei der Analyse von Polyolefinen ist dies insbesondere Polystyrol (PS). PS-Standards können, zum Beispiel durch anionische Polymerisation, mit sehr engen Molmassenverteilungen erzeugt werden und sind problemlos verfügbar [20, 109, 110].

Bei der Kalibration mit Standards eines anderen als des untersuchten Polymers ergibt sich allerdings das Problem, dass (da die Elutionszeiten vom hydrodynamischen Volumen und nicht von der Molmasse abhängen) die ermittelten Molmassen zunächst nicht mit den realen Werten übereinstimmen. Stattdessen entsprechen die ermittelten Molmassen nur den Molmassen von Standardmolekülen, mit einem hydrodynamischen Volumen, das dem der Probenmoleküle gleicht. Man nennt diese Werte auch standardäquivalente Molmassen, die von realen Molmassen klar abzugrenzen sind, auch wenn in der Praxis der Unterschied zwischen standardäquivalenten und realen Molmassen nicht immer beachtet wird. Um ausgehend von den standardäquivalenten Molmassen reale Molmassen zu erhalten, muss

das Verhältnis der hydrodynamischen Volumina von Standardmolekülen und Probenmolekülen bei gleicher Molmasse bekannt sein, was häufig ein Problem darstellt. Hier hat sich der Ansatz der universellen Kalibration bewährt. Dieser basiert darauf, dass das Produkt aus Molmasse und intrinsischer Viskosität (auch Staudinger-Index genannt) direkt proportional dem hydrodynamischen Volumen eines Polymermoleküls ist [111]. Die intrinsische Viskosität ist (durch Viskositätsmessungen) weit einfacher bestimmbar als das hydrodynamische Volumen selbst. Wenn die intrinsische Viskosität des untersuchten Polymers und des Kalibrationsstandards durch Messung bekannt sind, können die äquivalenten Molmassen leicht in reale Molmassen umgerechnet werden. Alternativ wird häufig die weniger präzise Mark-Houwink-Kalibration verwendet, die auf der universellen Kalibration basiert. Die empirische Mark-Houwink-Gleichung (Gleichung (4)) stellt einen direkten Bezug zwischen intrinsischer Viskosität  $[\eta]$  und Molmasse  $M$ , also letztlich zwischen hydrodynamischem Volumen und Molmasse her [20, 112-114].

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

Die Mark-Houwink-Parameter  $K$  und  $\alpha$  sind dabei rein empirische Größen, die keine direkte physikalische Entsprechung haben. Sie hängen von Polymer, Lösungsmittel und Temperatur ab, sind aber für eine Vielzahl von Fällen in der Literatur beschrieben. Problematisch bei der Verwendung der Mark-Houwink-Kalibration bleibt jedoch, dass die Mark-Houwink-Parameter auf Grund ihrer rein empirischen Natur nicht exakt bestimmt werden können und bereits in der Literatur unterschiedliche Werte für scheinbar gleiche Bedingungen angegeben werden [115]. Die Mark-Houwink-Kalibration (insbesondere unter Verwendung von Literaturwerten) eignet sich daher nur bedingt für quantitative und besser für semiquantitative oder qualitative Untersuchungen [20].

Eine neuere und wichtige Alternative zur klassischen Kalibration stellt die direkte Bestimmung absoluter Molmassenwerte mit einem geeigneten Detektor dar. Ein solcher Detektor ist zum Beispiel ein Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS), auf dessen Aufbau und Funktionsprinzip im Kapitel 2.3.3 näher eingegangen wird.

### 2.2.2 Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AF4)

Die AF4 ist wie die SEC eine Größenseparationsmethode in Flüssigkeit. Sie gehört zur Familie der FFF-Methoden. Diese Methoden gehen zurück auf die Arbeiten von Giddings, der das grundlegende Konzept erstmals im Jahre 1966 vorstellte [106]. Er war ebenfalls Vorreiter bei der Entwicklung und Umsetzung verschiedener Varianten der FFF und entwickelte mit seinen Mitarbeitern die thermische FFF [116], die Sedimentations-FFF [117],

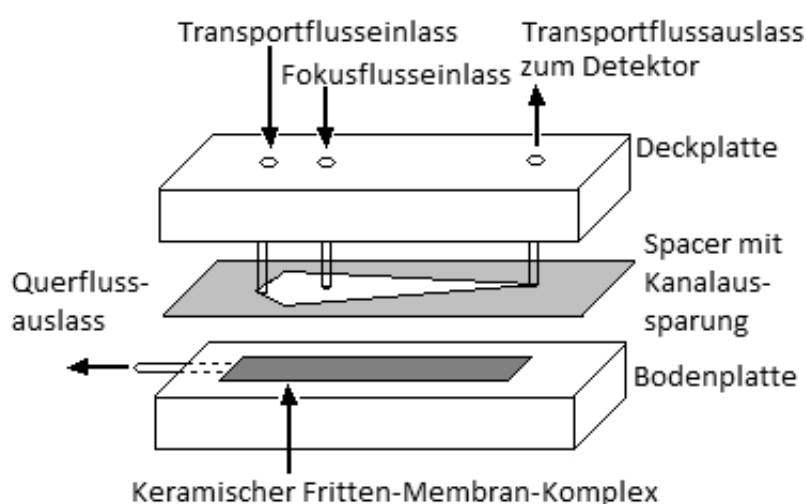
die Fluss-FFF [118] und die Split Flow Thin Cell Fraktionierung [119]. Eine spezielle Variante der Fluss-FFF ist die AF4, die hier genauer vorgestellt wird.

Alle Varianten der FFF basieren zunächst auf laminaren Strömungen. Diese werden dabei typischerweise in bandförmigen Kanälen von einigen hundert Mikrometer Höhe erzeugt, auch wenn andere Varianten (Hohlfaser-Fluss-FFF) möglich sind [55, 56, 120]. Eine laminare Flüssigkeitsströmung, wie sie in einem solchen Kanal erzeugt wird, zeichnet sich durch ein parabolisches Strömungsprofil aus. Die Fließgeschwindigkeit der Flüssigkeit ist auf Grund von Wandreibung in der Kanalmitte höher als im Bereich von Deckel und Boden (Ober- und Unterseite des „Bands“) und nimmt von Deckel / Boden zur Mitte hin kontinuierlich zu. Dieser Unterschied in der Fließgeschwindigkeit kann ausgenutzt werden, um in der Flüssigkeit gelöste bzw. suspendierte Moleküle und Partikel ihrem hydrodynamischen Volumen nach zu trennen. Dazu wird quer zur laminaren Strömung (also vom Kanaldeckel zum Kanalboden gerichtet) ein Kraftfeld erzeugt, das die zu trennenden Teilchen in Richtung des Kanalbodens zwingt. Dies allein würde noch nicht zu einer Trennung der Teilchen nach hydrodynamischem Volumen führen, jedoch zeigen die Teilchen Eigendiffusion bzw. Brownsche Molekularbewegung. Dieser Prozess ist größenabhängig. Kleine Teilchen bewegen sich deutlich stärker als größere Teilchen. Die Teilchen bewegen sich dabei zwar an sich ungerichtet, aber unter dem Einfluss des Kraftfeldes im FFF-Kanal führt die Eigendiffusion dazu, dass (im zeitlichen Mittel) der Abstand eines Teilchens zum Kanalboden umso größer ausfällt je kleiner das Teilchen ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der zur Kanalmitte gerichtete Anteil der Eigendiffusionsbewegung dem Einfluss des Kraftfeldes entgegen wirkt. Damit finden sich kleinere Teilchen deutlich häufiger in den schnelleren (wandferneren) Strömungsschichten wieder als größere Teilchen und werden damit auch schneller durch den Kanal transportiert als größere Teilchen. So entsteht eine Trennung nach hydrodynamischem Volumen und kleinere Teilchen verlassen den Kanal eher als größere Teilchen in Richtung von an den Kanal angeschlossenen Detektoren [55, 56].

Verschiedene FFF-Techniken unterscheiden sich nun vor allem danach, welche Art von Kraftfeld auf welche Art und Weise erzeugt wird. Bei der Fluss-FFF ist das Kraftfeld ein weiterer Fluss. Die erste Variante der Fluss-FFF, die entwickelt wurde, war die Symmetrischer-Fluss-FFF. Bei dieser wird der Trennkanal an der Ober- und der Unterseite mit einer Fritte versehen. Durch die obere Fritte wird Lösungsmittel (quer zur laminaren Strömung) in den Kanal hineingeleitet, und durch die untere verlässt es den Kanal wieder. So entsteht ein zweiter Fluss (Querfluss), das Kraftfeld quer zur laminaren Strömung. Die Asymmetrischer-Fluss-FFF ist eine Weiterentwicklung dieser Technik. Anstatt Ober- und Unterseite des Kanals durch Fritten zu ersetzen, wird nur die Unterseite durch eine Fritte

ersetzt. Durch die Fritte am Boden verlässt Lösungsmittel den Kanal, sodass wiederum ein Querfluss entsteht. Das Lösungsmittel wird dabei mittels eines Überdrucks im Kanal durch die Fritte gepresst, wobei die tatsächlich austretende Lösungsmittelmenge (und damit die Stärke des Querflusses) durch eine Pumpe reguliert wird [55, 56, 121].

Vorteile der AF4 gegenüber der Symmetrischer-Fluss-FFF sind vor allem ein konstanterer Querfluss, eine höhere Probenkapazität und eine bessere Trennleistung, so dass sich die AF4 gegenüber der Symmetrischer Fluss-FFF durchgesetzt hat. Für Trennungen bei Temperaturen von 140 °C und mehr, wie sie bei Trennungen von Polyolefinen nötig sind, wurde bisher nur die AF4, als einzige FFF-Technik überhaupt, entsprechend weiterentwickelt [51-53]. Der Aufbau eines HT-AF4-Kanals ist schematisch in Abbildung 6 dargestellt. Normaltemperaturkanäle sind grundsätzlich analog aufgebaut. Als Kanal wird sowohl das in Abbildung 6 dargestellte Gebilde als Ganzes wie auch der eigentliche Trennkanal im Inneren, in dem sich Lösungsmittel und Analyt befinden, bezeichnet. Der Trennkanal hat eine Höhe von einigen hundert Mikrometern und wird daher in Form einer Aussparung in einer Polymerfolie entsprechender Höhe realisiert. Die Folie bezeichnet man als Spacer. Bei der HT-AF4 wird als Spacer eine Mylar-Folie eingesetzt. Der Trennkanal hat üblicherweise ein trapezoides Profil. Dies dient dazu, einen gleichmäßigen Querfluss über die gesamte Kanallänge zu gewährleisten, da es bei einem rechteckigen Profil zwangsläufig zu einem Druckabfall (und damit zu einer Verringerung des Querflusses) mit zunehmender Entfernung vom Kanaleinlass kommen würde. Dies ist damit zu begründen, dass Lösungsmittel den Kanal zwar über die gesamte Länge hin verlässt, jedoch nur am Kanaleinlass nachgeliefert wird [16, 55, 56].



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung eines HT-AF4-Kanals. Darstellung leicht modifiziert übernommen aus [16].

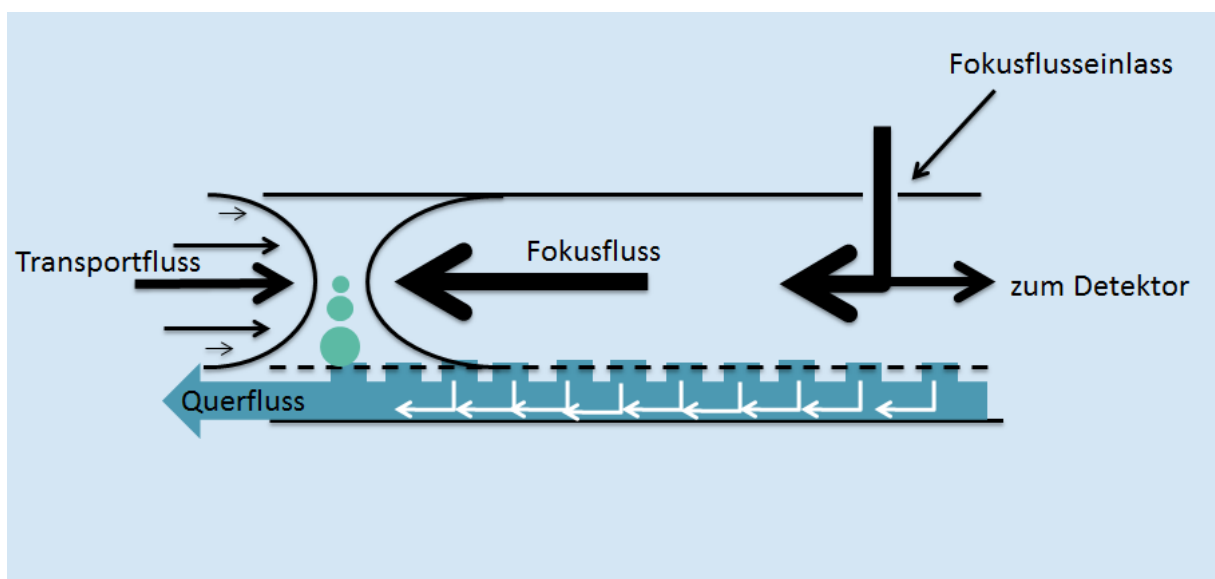


Begrenzt wird der Trennkanal an der Oberseite durch eine Platte mit den benötigten Ein- und Auslässen für Lösungsmittel. Bei der HT-AF4 ist diese notwendigerweise aus Edelstahl gefertigt (auf Grund der Temperaturbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit), bei der Normaltemperaturvariante kommen verschiedene Polymerwerkstoffe zum Einsatz. An der Unterseite befindet sich eine Membran über der bereits erwähnten Fritte. Die Porengröße der Membran ist so gewählt, dass Lösungsmittel (als Querfluss) diese ungehindert passieren kann, Analytpartikel jedoch weitgehend zurückgehalten werden und damit im Kanal verbleiben, wo sie wie gewünscht getrennt werden [55, 56].

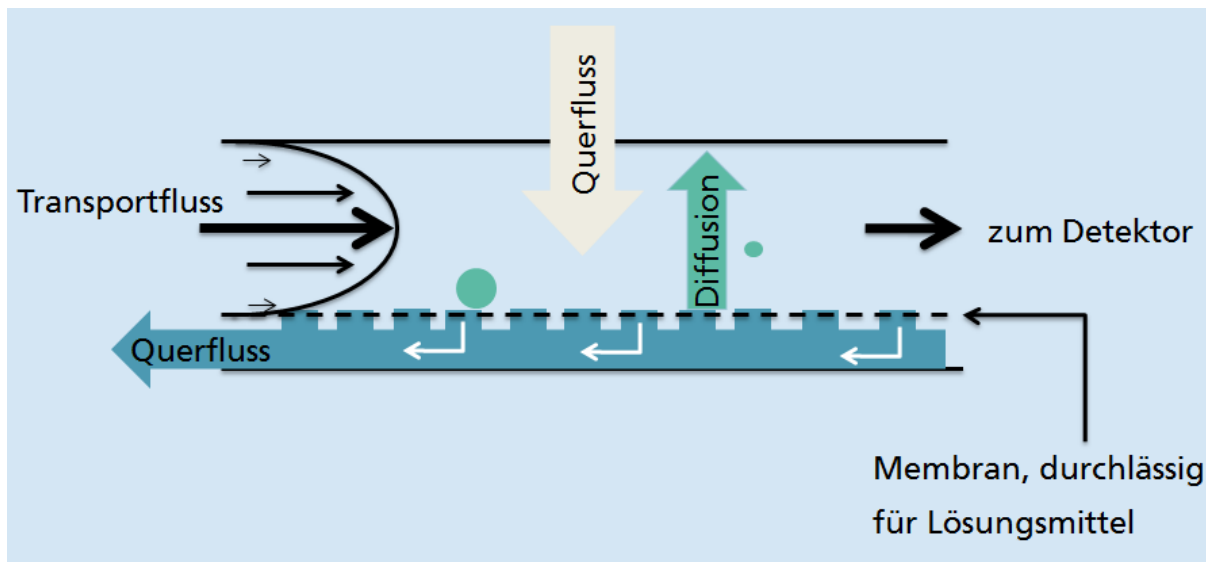
Die Membranen, die bei der HT-AF4 eingesetzt werden, unterscheiden sich in ihrem Aufbau deutlich von den Normaltemperaturvarianten. Bei Normaltemperatur werden typischerweise Materialien wie Cellulose eingesetzt [121, 122]. Unter Hochtemperaturbedingungen (und gerade in Anwesenheit chlorierter Lösungsmittel, wie sie für Polyolefine verwendet werden [21, 31-33], sind diese jedoch unbeständig. Daher greift man hier auf feinmaschige Metallgitter zurück, die mit Keramik beschichtet werden. In früheren Untersuchungen stellten sich diese speziellen Hochtemperaturmembranen als problematisch heraus. So zeigten sich deutliche Unterschiede im Retentionsverhalten (also der Menge an zurückgehaltenem Material eines bestimmten hydrodynamischen Volumens / einer bestimmten Molmasse) zwischen verschiedenen Membranen [16]. Zudem waren die Membranen wenig beständig und neigten oft schon beim erstmaligen Einsatz zu Rissbildung. Mittlerweile wurden hier durch technologische Verbesserungen deutliche Fortschritte erzielt, so dass es ein Hauptziel dieser Arbeit war, diese zu dokumentieren. Außerdem sollte gezeigt werden, dass diese Hochtemperatur-Membranen der zweiten Generation (SGHT-Membranen) ein deutlich verbessertes Retentionsverhalten (bessere Retention kleinerer Partikel und deutlich geringere Unterschiede zwischen zwei Membranen) wie auch eine allgemein größere Stabilität zeigen. Insbesondere Letzteres ist bei der HT-AF4 von sehr großer Bedeutung, da die Kanäle einer speziellen Abdichtung bedürfen und ein Membranwechsel nur beim Hersteller durchgeführt werden kann. Bei Normaltemperaturen ist ein Membranwechsel hingegen einfach durch den Anwender durchführbar [55].

Eine typische AF4-Trennung gliedert sich in die Schritte Injektion, Fokussierung und Fraktionierung. Zunächst muss eine Probe in den Kanal eingebracht werden. Dies geschieht während der Injektionsphase. Die Probe wird dabei entweder manuell oder über eine Probenschleife in den Transportfluss (auch häufig als TIP-Fluss bzw. *TIP flow* (*Total InPut flow*) bezeichnet) des Systems eingebracht. Die Bezeichnung Transportfluss rührt daher, dass dieser Fluss die Probe durch den Kanal transportiert. Die Fraktionierung, also die Trennung der Probe nach hydrodynamischem Volumen, kann grundsätzlich beginnen, sobald die Probe im Kanal angelangt ist. Unter realen Umständen ist es jedoch meist

vorteilhaft einen Fokussierungsschritt dazwischen zu schalten. Da der Volumeneintrag in den Kanal (und damit der Probeneintrag pro Zeiteinheit) begrenzt ist, gelangen niemals alle Bestandteile einer Probe gleichzeitig in den Kanal. Dies führt zu einer Verschlechterung der Trennung bzw. zu Peakverbreiterung, da ein Teil der Probe bereits getrennt wird, während ein anderer Teil noch nicht im Kanal angekommen ist. Diesem Effekt wirkt man mit einer Fokussierungsphase entgegen. Technisch wird dies realisiert, indem ein weiterer Fluss in den Kanal eingebracht wird, der dem Transportfluss entgegengerichtet ist. Dieser Fluss wird Fokusfluss genannt. Abbildung 7 verdeutlicht, wie ein Zusammenspiel von geringem Transportfluss und hohem Fokusfluss bewirkt, dass die Probenteilchen sich zunächst in einem relativ engen Bereich am Kanaleinlass (in der Fokussierungszone) sammeln und entsprechend ihres hydrodynamischen Volumens vertikal im Kanal anordnen. Beide Mechanismen, also das Zurückhalten der Analytteilchen in einem relativ engen Bereich und die Tatsache, dass diese sich bereits ihrem hydrodynamischen Volumen nach anordnen, tragen zu einer deutlich besseren Auflösung der Trennung und einer Verminderung von Peakverbreiterungseffekten bei. Zu Beginn der Fraktionierungsphase wird dann in relativ kurzer Zeit (typischerweise eine halbe bis eine Minute) der Fokusfluss auf 0 reduziert und parallel der Transportfluss äquivalent erhöht. Eine automatische Regelung sorgt dabei dafür, dass der Fluss, der den Kanal in Richtung der Detektoren verlässt, nahezu konstant bleibt. Ist der Fokusfluss abgeschaltet, greift das bereits erläuterte Trennprinzip und die Analytteilchen werden, ihrem hydrodynamischen Volumen entsprechend schnell, durch den Kanal zu den Detektoren transportiert [55, 56]. Dies ist zur Verdeutlichung noch einmal in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung der Flüsse und der Position der Analytmoleküle in einem AF4-Kanal während der Fokussierungsphase. Eigene Darstellung in Anlehnung an [16, 55].



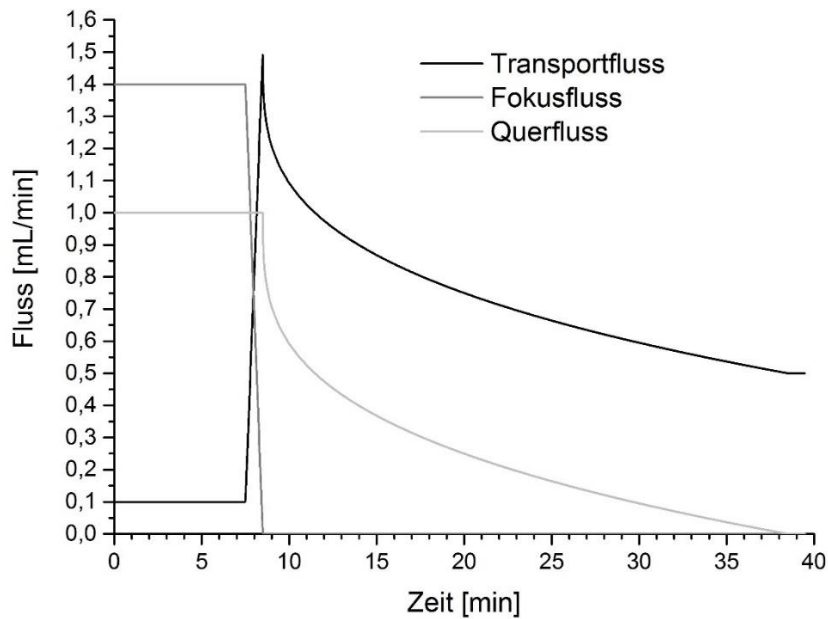
**Abbildung 8:** Vereinfachte schematische Darstellung des AF4-Trennprinzips. Eigene Darstellung in Anlehnung an [16, 55, 56].

Gegenüber anderen Größenseparationsmethoden haben FFF-Methoden allgemein (und die AF4 im Besonderen) den Vorteil, dass sie sehr flexibel sind. Für die Trennwirkung der AF4 ist die Stärke (Geschwindigkeit) des Querflusses der entscheidende Parameter. Diese lässt sich (in gewissen Grenzen) frei einstellen, sodass die Trennung sehr gezielt an spezifische Probencharakteristika angepasst werden kann. Insbesondere bei Polymerproben lässt sich durch eine Variation des Querflusses erreichen, dass sehr disperse Proben nicht zu stark aufgetrennt werden (was Schwierigkeiten bei der anschließenden Detektion vermeidet) und besonders eng verteilte Proben eine stärkere Auftrennung erfahren. Des Weiteren kann durch die Verringerung des Querflusses (und damit der Trennstärke) im Verlauf der Analyse die Analysenzeit insgesamt variiert (verkürzt) werden. Die Veränderung des Querflusses im Verlauf einer Analyse bezeichnet man als Querflussgradienten bzw. Flussprogramm (auch Querflussprogramm, Trennprogramm). Auch bei Verwendung eines Flussprogramms sorgt eine automatische Regelung dafür, dass der Fluss zu den Detektoren konstant bleibt, was für den erfolgreichen Einsatz der meisten Detektoren notwendig ist [20, 55, 56].

Das Volumen des Flüssigkeitsstroms, der einen AF4-Trennkanal zu den Detektoren hin verlässt ( $V_D$ ), lässt sich demgemäß auch durch Gleichung (5) ausdrücken.

$$V_D = V_{\text{Trans}} + V_F - V_Q \quad (5)$$

Dabei bezeichnet  $V_{\text{Trans}}$  das Volumen des Transportflusses,  $V_F$  das Volumen des Fokusflusses und  $V_Q$  das Volumen des Querflusses. Die Änderungen, die die einzelnen Flüsse während einer typischen AF4-Trennung erfahren, sind auch noch einmal in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Veränderung der verschiedenen Flüsse während einer typischen AF4-Trennung. Detektorfluss konstant 0,5 mL/min. Eigene Darstellung in Anlehnung an [16].

Das im Vergleich zu chromatographischen Methoden deutlich andere Trennprinzip der AF4 bringt neben einer hohen Flexibilität noch weitere Besonderheiten mit sich. Dies sind vor allem zwei Effekte: Void Peaks und (unter entsprechenden Bedingungen) die Umkehr der Elutionsreihenfolge.

Als Void Peaks bezeichnet man Peaks, die fast unmittelbar zu Beginn der Elutionsphase und weitgehend unabhängig von der Probenzusammensetzung beobachtet werden. Das Phänomen tritt insbesondere in Zusammenhang mit der Verwendung einer Fokusphase und vor allem bei der Hochtemperatur-AF4 auf. Es ist aber auch bei AF4-Untersuchungen bei Raumtemperatur bekannt [52, 123-130]. Die Peaks sind grundsätzlich auf die Elution niedermolekularen Materials sowie geringer Mengen ungetrennten Materials zurückzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Phänomen noch einmal eingehend untersucht (vgl. Kapitel 4.2.2.2).

Zu einer Umkehr der Elutionsreihenfolge führen bei der AF4 zwei verschiedene Phänomene, die sich in der Praxis nicht klar voneinander abgrenzen lassen. Ihnen ist gemeinsam, dass sie erst oberhalb einer gewissen kritischen Analyteilchengröße auftreten. Man bezeichnet sie als sterische Trennung und als Hyperlayer-Trennung. Diese Phänomene kommen dann zum Tragen, wenn die Analytpartikel eine Größe von etwa 1  $\mu\text{m}$  und mehr erreichen. Teilchen dieser Größe zeigen eine vernachlässigbar geringe Eigendiffusion. Sie werden im Trennkanal durch den Querfluss quasi am Kanalboden fixiert. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Teilchen dann durch den Kanal bewegen wird nur noch bestimmt durch ihre

geometrische Größe oder, anders ausgedrückt, dadurch, wie weit sie in den Kanal und damit in die Schichten höherer Geschwindigkeit des laminaren Flusses reichen. Da größere Partikel natürlich weiter in den Kanal reichen (und damit auch von schnelleren Flussschichten erfasst werden), bewegen sie sich unter diesen Bedingungen schneller durch den Kanal und verlassen diesen eher als kleinere Teilchen. Die Elutionsreihenfolge kehrt sich im Vergleich zur typischen Elutionsreihenfolge der AF4 (hydrodynamisches Volumen der Teilchen nimmt mit der Elutionszeit zu) um. Man spricht von sterischer Inversion oder eben von sterischer Trennung. Bei der Hyperlayer-Trennung kommen zusätzlich hydrodynamische Kräfte zum Tragen, die ähnlich wie die Eigendiffusion dazu führen, dass die Teilchen sich wieder vom Kanalboden entfernen. Im Gegensatz zur Eigendiffusion wirken sich diese hydrodynamischen Kräfte jedoch ebenfalls stärker auf die größeren Teilchen aus, sodass es bei der Umkehrung der Elutionsreihenfolge bleibt. Da sich sterische Trennung und Hyperlayer-Trennung bezüglich der Elutionsreihenfolge nicht unterscheiden, ist eine Unterscheidung beider Modi in der Regel praktisch nicht möglich, jedoch auch nicht relevant. In Bezug auf die HT-AF4 ist zu beachten, dass die Eigendiffusion mit zunehmender Temperatur ebenfalls zunimmt. Damit ist die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer inversen Elutionsreihenfolge unter Hochtemperaturbedingungen deutlich geringer und erst für Teilchen die deutlich größer als 1 µm sind zu erwarten [55, 56]. Neben einer Verringerung des Querflusses ist eine Erhöhung der Trennkanalhöhe grundsätzlich eine geeignete Maßnahme, um dem Phänomen (sollte es denn auftreten) zu begegnen, da die Moleküle dann, relativ zur Trennkanalhöhe, kleiner sind und die Bedeutung der Eigendiffusion wieder zunimmt. Bei HT-AF4-Kanälen müssen Veränderungen am Trennkanal jedoch beim Hersteller vorgenommen werden, was die Flexibilität in dieser Hinsicht ohnehin stark einschränkt. Derzeit sind andere Trennkanalhöhen/Spacer als die hier standardmäßig verwendeten 350 µm für die HT-AF4 nicht verfügbar. Bei der Normaltemperatur-AF4 gibt es hingegen eine deutlich größere Variationsbreite [55, 56].

Abschließend sei noch auf einige theoretische Betrachtungen zu AF4-Trennungen verwiesen [55, 56, 122]. Es gilt zunächst, dass die Retention der Analytmoleküle während einer AF4-Trennung über den dimensionslosen Retentionsparameter  $\lambda_R$  beschrieben werden kann. Dieser ist gegeben durch Gleichung (6).

$$\lambda_R = \frac{kT}{Fw} = \frac{l}{w} \quad (6)$$

Dabei bezeichnet  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F$  die Kraft die durch den Querfluss ausgeübt wird,  $w$  die Höhe des Trennkanals und  $l$  den mittleren Abstand der Analytmoleküle von der Membran (allgemein als Akkumulationswand bezeichnet). Die

Kraft, die durch den Querfluss auf die Analytmoleküle ausgeübt wird, ist wiederum gegeben durch Gleichung (7).

$$F = \frac{fV_Q w}{V_T} \quad (7)$$

$V_T$  bezeichnet hier das Volumen des Trennkanals,  $V_Q$  das Volumen des Querflusses und  $f$  den Reibungskoeffizienten des Analyten. Durch Einsetzen erhält man für den Retentionsparameter Gleichung (8).

$$\lambda_R = \frac{kTV_T}{fV_Q w^2} \quad (8)$$

Unter Zuhilfenahme der Nernst-Einstein-Beziehung, die den Reibungskoeffizienten des Analyten mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_k$  in Zusammenhang setzt und durch Gleichung (9) gegeben ist, ergibt sich für den Retentionsparameter schließlich Gleichung (10), die wiederum, nach dem Diffusionskoeffizienten aufgelöst, zu Gleichung (11) führt.

$$f = \frac{kT}{D_k} \quad (9)$$

$$\lambda_R = \frac{D_k V_T}{V_Q w^2} \quad (10)$$

$$D_k = \frac{\lambda_R V_Q w^2}{V_T} \quad (11)$$

Eine in der Chromatographie verbreitete Größe ist das Retentionsverhältnis  $R$ . Es ist das Verhältnis der Retentionszeit  $t_R$  einer betrachteten Komponente zur Totzeit des Systems  $t_0$ . Die Totzeit ist die Zeit, die eine völlig unretentierete Komponente braucht, um das System zu passieren. Bei typischen experimentellen Bedingungen findet eine AF4-Trennung in der Nähe der Akkumulationswand statt, womit  $\lambda_R$  ebenfalls typischerweise sehr kleine Werte annimmt. Für Werte von  $\lambda_R < 0,02$  gilt für die Beziehung zwischen  $\lambda_R$  und  $R$  Gleichung (12).

$$R = \frac{t_0}{t_R} \approx 6\lambda_R \quad (12)$$

Mit Gleichung (11) und Gleichung (12) lässt sich dann der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit von der Verweildauer eines Analyten im Kanal durch Gleichung (13) ausdrücken.

$$D_k = \frac{t_0 V_Q w^2}{6t_R V_T} \quad (13)$$

Unter Verwendung der Stokes-Einstein-Beziehung, die den Diffusionskoeffizienten in Beziehung zum hydrodynamischen Radius  $d_H$  setzt, lassen sich aus der Retentionszeit und

den Kanalparametern (unter Kenntnis der Lösemittelviskosität  $\eta$ ) Rückschlüsse auf die Teilchengröße ziehen. Die Stokes-Einstein-Beziehung ist durch Gleichung (14) gegeben. Diese führt unter Verwendung von Gleichung (13) dann zu Gleichung (15) für den hydrodynamischen Radius.

$$D_k = \frac{kT}{3\pi\eta d_H} \quad (14)$$

$$d_H = \frac{2kTV_T t_R}{\pi\eta t_0 V_Q w^2} \quad (15)$$

### 2.2.3 Vergleich SEC/AF4

Dieses Kapitel verdeutlicht, welche praktischen Konsequenzen sich aus den unterschiedlichen Trennprinzipien von SEC und AF4 hinsichtlich des Anwendungsbereichs und ihrer Eignung zur Untersuchung bestimmter Probencharakteristika ergeben. Da es sich bei SEC und AF4 primär um Methoden zur Bestimmung von Molmassenverteilungen handelt, ist dieser Punkt auch als Erstes zu diskutieren.

Die SEC wird bezüglich ihres Einsatzes im Bereich geringer Molmassen / hydrodynamischer Radien nur durch die minimal mögliche Porengröße im Säulenmaterial limitiert. Im Bereich hoher Molmassen / hydrodynamischer Radien spielen hingegen zwei Faktoren eine Rolle. Zunächst begrenzt den oberen Einsatzbereich der SEC natürlich die maximal mögliche Porengröße, die wiederum durch die mechanische Stabilität des Füllmaterials von SEC-Säulen limitiert wird [20]. Als weiterer limitierender Faktor kommt die Scherdegradation des Analyten hinzu. Insbesondere an den Einlassfritten, aber auch innerhalb einer SEC-Säule entstehen Scherkräfte durch Reibung zwischen dem Transportmedium und etwaigen Oberflächen. Für kleine Moleküle sind diese Scherkräfte unbedeutend, mit zunehmender Molmasse steigt jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass diese Kräfte Polymerketten physikalisch zerstören [131-133]. Wie zum Beispiel von deGroot et al. gezeigt wurde, können diese Effekte durch gezielte Anpassungen des Säulenmaterials und der Analysebedingungen vermindert werden [48]. Betrachtet man nun speziell die HT-SEC und PE, so kann die Methode erfolgreich im Bereich von wenigen hundert g/mol (Oligomere) bis hin zu ca.  $10^7$  g/mol (UHMWPE) eingesetzt werden. Oberhalb von ca.  $10^6$  g/mol ist jedoch bereits ein deutlicher Einfluss von Scherdegradation zu erwarten, sodass die Molmassenverteilung von UHMWPE (Molmassen  $> 10^6$  kg/mol) nur unzureichend genau bestimmt werden kann. Oberhalb von ca.  $10^7$  g/mol ist nicht davon auszugehen, dass die Moleküle überhaupt die Einlassfritten der SEC-Säulen passieren können. Derart große Moleküle werden also (sofern nicht im Rahmen der Probenvorbereitung bereits geschehen)

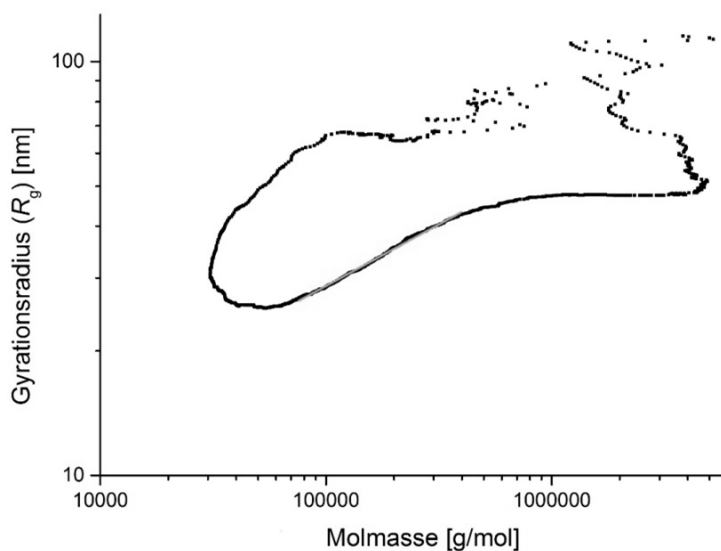
ausgefiltert und passieren die Säule allenfalls nach erheblicher Degradation (in Form von Bruchstücken) [131-133].

Auf Grund ihres völlig anderen Trennprinzips und dem Fehlen einer stationären Phase spielt bei der AF4 Scherdegradation nahezu keine Rolle. So ist es auch möglich, Partikel bis zu einer Größe von einigen Mikrometern mit der Methode zu trennen (wobei gegebenenfalls die bereits beschriebene Umkehr der Elutionsreihenfolge auftritt). Im Vergleich zur SEC ist die AF4-Methode demgegenüber deutlich stärker im Bereich der Analyse kleiner Moleküle limitiert. Unterhalb eines bestimmten hydrodynamischen Volumens können Analytteilchen von der bei der AF4 eingesetzten semipermeablen Membran nicht mehr zurückgehalten werden und eluieren dann im Querfluss. Damit erreichen sie nicht die Detektoren und entziehen sich folglich der Analyse. Darüber hinaus kommt es zu einer unvollständigen Retention in einem Größenzwischenbereich. Größenabhängig eluiert ein Teil des Materials wie vorgesehen und ein Teil durch die Membran. Für diesen Zwischenbereich ergibt sich somit ein unvollständiges Bild der Molmassenverteilung [55, 56]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass für PE bei HT-AF4-Untersuchungen mit SGHT-Membranen eine vollständige Retention oberhalb einer Molmasse von etwa  $10^5$  g/mol gegeben ist, wohingegen eine partielle Retention für Molmassen bis unter  $10^4$  g/mol gefunden wurde (vgl. Kapitel 4.2.1.2). Zusammenfassend ist die (HT-)SEC somit bedeutend besser zur Analyse von Polymeren geringer Molmasse geeignet (optimaler Bereich: einige hundert g/mol bis ca.  $10^6$  g/mol), wohingegen die (HT-)AF4 ihre Stärken im Bereich der Analyse ultrahochmolekularen Materials voll ausspielen kann (optimaler Bereich: ca.  $10^5$  g/mol bis ca.  $10^9$  g/mol).

In Kombination mit einem Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS, vgl. Kapitel 2.3.3) ergibt sich für SEC und AF4 neben der Molmassenbestimmung noch ein weiteres Einsatzgebiet. Da ein MALS neben einer direkten Bestimmung von Molmassen auch eine direkte Bestimmung von Gyrationsradien erlaubt, können Molmassen und Gyrationsradien miteinander in Beziehung gesetzt werden, was Aussagen zum Vorhandensein von Langkettenverzweigungen ermöglicht. Eine wichtige Voraussetzung für die korrekte Bestimmung von Molmassen und Gyrationsradien mit dem MALS (siehe zu den Hintergründen Kapitel 2.3.3) ist jedoch eine saubere Trennung des Analyten nach Molmasse [55]. Langkettenverzweigtes Material hat sich bei SEC-Trennungen in dieser Hinsicht als problematisch erwiesen. Offenbar unterliegen langkettenverzweigte Polymermoleküle neben dem bereits beschriebenen klassischen SEC-Trennmechanismus noch weiteren Mechanismen, die zu einer zusätzlichen Retention der Moleküle führen [47, 54]. Langkettenverzweigte Polymere eluieren daher in der Regel später (bei höheren Elutionsvolumina) als dies allein auf Grund ihrer Molmasse (und auch auf Grund ihres hydrodynamischen Volumens) zu erwarten wäre. Für dieses



Phänomen wurde der Begriff abnorm späte Coelution geprägt [51, 134]. Der Effekt bewirkt, dass langkettenverzweigte Moleküle zusammen mit linearen Molekülen sehr viel geringerer Molmasse eluieren. Dies führt zu falschen Bestimmungen von Molmassen und (in noch stärkerem Maße) Gyrationradien im Bereich hoher Elutionsvolumina/-zeiten. Entsprechend zeigt sich in den zugehörigen Konformationsplots (vgl. Kapitel 2.1.2) meist eine charakteristische Krümmung des Plots (vgl. Abbildung 10), die den Eindruck vermittelt, Polymere gleicher Molmasse aber unterschiedlicher Größe würden in der Probe vorliegen. Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern ist auf die Eigenheiten der Bestimmung beider Größen (Bestimmung gewichtsmittlerer Molmassen und z-mittlerer Radien) mittels des MALS zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.3.3).



**Abbildung 10:** Konformationsplot eines langkettenverzweigten PE mit charakteristischer Krümmung im niedermolekularen Bereich.

Ursache für das Phänomen der abnorm späten Coelution ist die stationäre Phase der SEC. Dabei werden hauptsächlich zwei Mechanismen diskutiert, die vermutlich parallel eine Rolle spielen. Zum einen durchläuft ein Molekül innerhalb einer SEC-Säule eine Art Slalom-Chromatographie [47, 135]. Vereinfacht ausgedrückt müssen Analytpartikel, um eine SEC-Säule zu passieren, einen Weg zwischen den einzelnen Partikeln des Füllmaterials hindurch finden. Da lineare Polymermoleküle stärker verformbar sind als langkettenverzweigte Polymermoleküle können die linearen Polymermoleküle schneller zwischen den Partikeln hindurch gelangen als die langkettenverzweigten. Zum anderen entsteht durch jede Langkettenverzweigung auch ein neues Ende der Polymerkette. Man nimmt an, dass jedes dieser Kettenenden in der Lage ist, in einige der Poren des Füllmaterials einzudringen, die für das gesamte Polymermolekül zu klein sind. Dringen mehrere Kettenenden gleichzeitig in verschiedene Poren ein, so „verhaken“ sich die

langkettenverzweigten Polymere in der SEC-Säule und werden ebenfalls stärker retentiert als ihre linearen Analoga, die nur zwei Kettenenden besitzen [47, 54]. Da die abnorm späte Coelution von der stationären Phase der SEC verursacht wird und die AF4 demgegenüber keine stationäre Phase aufweist, tritt auch die abnorm späte Coelution in AF4-Untersuchungen nicht auf. Somit eignet sich die AF4 für die Analyse langkettenverzweigten Materials deutlich besser als die SEC.

## 2.3 Detektion

Einer der wichtigsten Schritte bei SEC- wie auch AF4-Untersuchungen ist die Detektion der eluierenden Probenmoleküle, da nur auf diese Weise die gewünschten Informationen zur Molmasse der Probe (und anderen interessierenden Größen) erhalten werden können. Detektoren lassen sich dabei unter verschiedenen Gesichtspunkten in Gruppen einordnen. Für diese Arbeit ist vor allem die Unterscheidung in Detektoren, die zur Ermittlung der Konzentration eingesetzt werden, und Detektoren, die zur Ermittlung anderer Eigenschaften eingesetzt werden, relevant. Zur Konzentrationsermittlung wurden ein IR- und ein Verdampfungslichtstreuendetektor verwendet. Diese unterscheiden sich (neben dem Funktionsprinzip) vor allem in der Breite ihres Anwendungsbereichs.

Einem völlig anderen Zweck dient ein Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS). Dessen Signal ist auch proportional zur Konzentration einer Probe. Ebenso ist das Signal eines MALS aber proportional zur Molmasse einer Probe. Als Konzentrationsdetektor ist ein MALS daher denkbar ungeeignet. Dafür lassen sich mit seiner Hilfe Molmassen und Radian (also Partikelgrößen) ohne Kalibration (vgl. Kapitel 2.2.1) bestimmen, wenn zusätzlich ein Konzentrationsdetektor eingesetzt wird. Dies prädestiniert den MALS insbesondere für AF4-Untersuchungen, da die sehr flexibel einstellbaren Elutionsvolumina / -zeiten bei dieser Methode eine Bestimmung der Molmasse mittels relativer Kalibration, wie sie bei der SEC Verwendung findet, wesentlich aufwendiger machen.

### 2.3.1 Infrarotdetektor (IR-Detektor)

Beim IR-Detektor handelt es sich um einen konzentrationssensitiven Detektortyp, der vorrangig in der Polyolefin-Analytik Verbreitung gefunden hat. Der Detektor besteht im Wesentlichen aus einer Flusszelle, einer Infrarotlampe und zwei infrarotsensitiven Photodioden, die mit verschiedenen Bandpassfiltern ausgestattet sind. Die Lösung in der Flusszelle wird mit Infrarotlicht durchstrahlt und die Absorption der Lösung in zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen bestimmt. Bei der Detektion der Konzentration von

Polyolefinen wird üblicherweise die Anregung von C-H-Valenz-Schwingungen gesättigter organischer Verbindungen durch Licht mit Wellenzahlen um  $2928\text{ cm}^{-1}$  ausgenutzt [20, 136]. Nach dem Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung (16)) ist die Extinktion  $E$ , also die Verminderung der Intensität des IR-Lichts beim Durchstrahlen des Lösungsmittelvolumens in der Flusszelle, direkt proportional der Konzentration  $c$  des Analyten im Lösungsmittel (unter Berücksichtigung des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  und der Schichtdicke  $d$ ) [20, 137]. Die Konzentration lässt sich so einfach bestimmen, wenn bekannt ist, mit welcher Intensität die Lampe IR-Strahlung abgibt, was gegeben ist.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (16)$$

Die Bestimmung der Extinktion in zwei Wellenlängenbereichen kann einerseits dazu verwendet werden, eine Untergrundkorrektur durchzuführen (Berücksichtigung von geringen Schwankungen der Intensität der Strahlungsquelle). Andererseits kann das Verhältnis von  $\text{CH}_2$ - zu  $\text{CH}_3$ -Gruppen in der untersuchten Probe bestimmt werden, was Rückschlüsse auf Kurzkettenverzweigungen zulässt [138, 139]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur eine automatische Untergrundkorrektur verwendet.

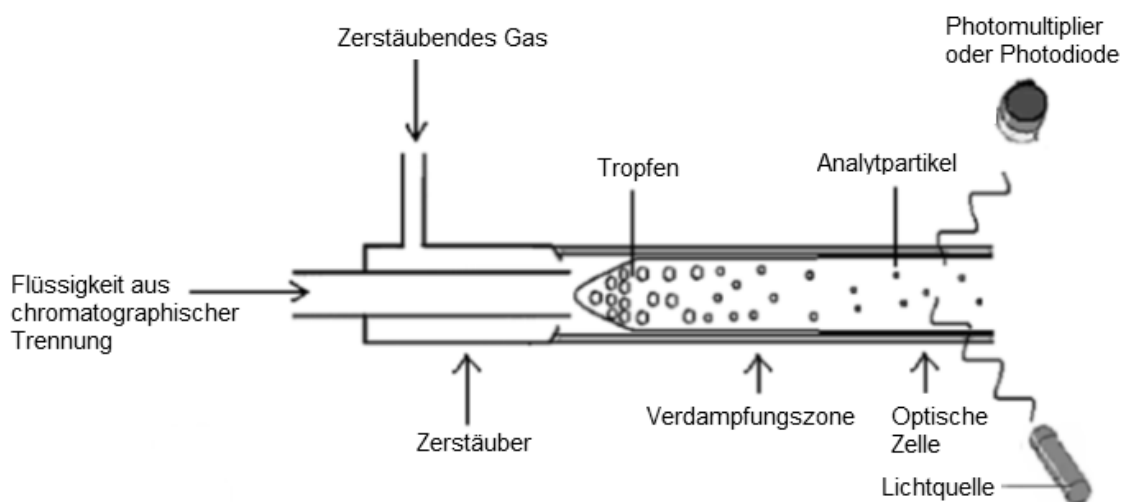
Der Einsatz von IR-Detektoren wird hauptsächlich durch die Anforderung limitiert, dass das verwendete Lösungsmittel keine (bzw. nur eine sehr geringe) Absorption im Bereich der Absorption des Analyten zeigen darf. Im Hinblick auf einen Einsatz in der Polyolefin-Analytik schließt dies insbesondere Lösungsmittel mit gesättigten Alkangruppen aus. Im Bereich der SEC oder AF4 wird jedoch ohnehin zumeist mit TCB [21] oder ODCB [32] gearbeitet, d.h. mit Lösungsmitteln, die diese Anforderungen erfüllen. Im Hinblick auf Untersuchungen von Polyolefinen mittels Wechselwirkungschromatographie ist die genannte Anforderung hingegen eine deutliche Limitation, sodass sich in diesem Bereich die Verwendung der deutlich breiter einsetzbaren Verdampfungslichtstreuendetektoren (*Evaporative Light Scattering Detector*, ELSD) etabliert hat [25, 37, 38, 41, 42].

### 2.3.2 Verdampfungslichtstreuendetektor (ELSD)

Der ELSD ist wie der IR-Detektor ebenfalls ein Detektor, der für Konzentrationsbestimmungen eingesetzt wird. Auf Grund seines einzigartigen Detektionsprozesses, der die Trennung von Lösemittel und Analyt beinhaltet, kann diese Art von Detektor nahezu universell eingesetzt werden.

Der Detektionsprozess läuft in drei Schritten ab. Zunächst wird das Eluat aus einer chromatographischen Trennung, welches den Analyten enthält, im Detektor zerstäubt. Dazu wird die Flüssigkeit durch eine Düse gepresst, die von einem geheizten Gasstrom umspült wird. Der Flüssigkeitsstrom wird dadurch in feine Tropfen zerteilt, die vom Gasstrom durch

die ebenfalls beheizte Verdampfungszone des Detektors transportiert werden, wo das Lösungsmittel verdampft. Die Temperatur in dieser Zone wird dabei so gewählt, dass der enthaltene Analyt nicht verdampft, sondern Partikel bildet. Diese Partikel werden weiter in den Detektionsbereich, die optische Zelle, transportiert. Hier werden die Partikel mit Licht bestrahlt. Das Licht wird von den Partikeln gestreut und das Streulicht von einem Photodetektor (heute meist eine Photodiode, früher auch Photomultiplier) detektiert. Durch die geometrische Anordnung von Detektor und Lichtquelle wird dabei verhindert, dass Licht direkt aus der Lichtquelle auf den Photodetektor trifft [44, 140]. Eine schematische Darstellung des Aufbaus eines ELSD findet sich in Abbildung 11.



**Abbildung 11:** Schematische Darstellung des Aufbaus eines ELSD und der darin ablaufenden Prozesse. Darstellung leicht modifiziert übernommen aus [44].

Durch den mehrstufigen Detektionsprozess hat, neben der Analytkonzentration, eine ganze Reihe von Faktoren Einfluss auf die Signalintensität eines ELSD. So hängt diese von der Zahl der Partikel, deren Größe und deren chemischer Zusammensetzung ab. Diese Faktoren haben Einfluss auf die Lichtmenge, die in Richtung des Photodetektors gestreut wird. Die chemische Zusammensetzung des Analyten beeinflusst dabei indirekt die Signalintensität, indem sie beispielsweise die Nukleierung (Keimbildung) oder das Wachstum der Partikel steuert. Insbesondere der Brechungsindex (bei verschiedenen Wellenlängen) und der Kristallinitätsgrad verschiedener Analyten können sich zudem deutlich unterscheiden, was wiederum Einfluss auf die erhaltenen Signalintensitäten hat. Da zusätzlich die Partikelgröße variieren kann, spielen zudem unterschiedliche Streuprozesse eine Rolle, was die Komplexität des Einflusses der Zusammensetzung nochmals erhöht [44, 45].

Während die chemische Zusammensetzung der Partikel vom untersuchten Analyten abhängt, werden deren Zahl und Größe vom Zerstäubungs- und Verdampfungsprozess bestimmt. Dabei entsteht ein Primäraerosol, dessen mittlere Tropfengröße, meist unter Zuhilfenahme der empirischen Nukiyama-Tanasawa-Gleichung, gut angenähert werden

kann. Die Nukiyama-Tanasawa-Gleichung berücksichtigt die Oberflächenspannung der zerstäubten Flüssigkeit, die Dichte der Flüssigkeit, die Viskosität der Flüssigkeit, den Unterschied zwischen der Geschwindigkeit, mit der die Flüssigkeit in den Detektor gelangt und der Geschwindigkeit mit der das zerstäubende Gas in den Detektor gelangt sowie das Verhältnis der Volumenflussraten von Gas und Flüssigkeit [44, 45, 140].

Die Tropfengrößenverteilung im Primäraerosol bestimmt maßgeblich die Größenverteilung der letztlich detektierten Analytpartikel. Aus jedem Tropfen entsteht (ausgehend von einer völlig einheitlichen Verteilung des Analyten) ein Partikel, dessen Größe proportional zur Größe des verdampfenden Tropfens und der Konzentration des Analyten darin ist. Jedoch verändert sich die Tropfengrößenverteilung des Primäraerosols durch Kollisionen zwischen verschiedenen Tropfen und Tropfen mit der Wand des Detektors, bevor die letztlich detektierten Partikel entstehen. Man spricht von der Bildung eines Sekundäraerosols. Die Prozesse, die bei der Bildung dieses Sekundäraerosols ablaufen, können nicht hinreichend genau simuliert werden. Es ist daher nicht möglich, aus der Kenntnis der Eigenschaften von Gas, Flüssigkeit und Analyt die Größenverteilung der detektierten Partikel exakt zu bestimmen. Folglich gelingt es nicht, die Signalintensitäten eines ELSD genau vorherzusagen, auch wenn Tendaussagen teilweise möglich sind. Auf Grund der beschriebenen Komplexität der ablaufenden Prozesse ist es auch nahezu unmöglich vorherzusagen, ob eine unerwünschte Beeinflussung der erhaltenen Signalintensitäten durch Eigenschaften des Analyten wie Molmasse und chemische Zusammensetzung auftritt. Auch eine Literaturstudie zum Einsatz von ELSDs in der Polymeranalytik legte den Schluss nahe, dass dies, wie im Rahmen dieser Arbeit geschehen, im Einzelfall empirisch bestimmt werden muss [43-45, 140].

### 2.3.3 Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS)

Ein Vielwinkellichtstreuendetektor (MALS) basiert, wie der Name schon andeutet, auf dem Prinzip der Lichtstreuung. Streuung ist einer der Prozesse, die bei der Interaktion von Licht und Materie auftreten können. Kurz gefasst passiert beim Streuprozess Folgendes: Die elektromagnetischen Lichtwellen induzieren in der Materie oszillierende Dipole. Diese Dipole senden wiederum erneut Lichtwellen aus. Betrachtet man sehr kleine Materieteilchen (kleiner als  $1/20$  der Wellenlänge des eintreffenden Lichts) tritt Rayleigh-Streuung auf. Die Teilchen streuen das Licht gleichmäßig in alle Raumrichtungen. Betrachtet man jedoch größere Moleküle, wird die Streuintensität winkelabhängig, d.h. die Intensität des gestreuten Lichts hängt vom Betrachtungswinkel relativ zum einstrahlenden Licht ab [20, 55].

Die Untersuchung von Polymeren mittels MALS findet in Lösung statt. Unter diesen Umständen kann man zusätzlich zur räumlichen Abhängigkeit der Intensität des gestreuten Lichts eine zeitliche Abhängigkeit auf Grund von Teilchen-Bewegungen

(Brownsche Molekularbewegung) feststellen. Untersucht man die zeitliche Änderung der Streuintensität, so spricht man von dynamischer Lichtstreuung. Untersucht man hingegen die räumliche Abhängigkeit der Streuintensität (im zeitlichen Mittel), spricht man von statischer Lichtstreuung [20, 55].

Mit einem MALS werden typischerweise Untersuchungen mit statischer Lichtstreuung durchgeführt, auch wenn heutige Geräte häufig dazu geeignet sind, Proben parallel nach dem Prinzip der dynamischen Lichtstreuung zu untersuchen. Mittels dynamischer Lichtstreuung können allerdings keine absoluten Molmassen erhalten werden [20, 55]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden nur statische Lichtstreuexperimente durchgeführt. Daher wird im Folgenden nur noch auf die statische Lichtstreuung eingegangen.

Bei der statischen Lichtstreuung wird, wie erwähnt, die Intensität der gestreuten Strahlung unter verschiedenen Winkeln bestimmt. Aus den erhaltenen Daten lassen sich die absolute gewichtsmittlere Molmasse ( $M_w$ ) und das absolute z-mittlere Streumassenradiusquadrat ( $\langle r^2 \rangle_z$ ) ermitteln. Fundamental für die Berechnung dieser Größen sowie allgemein die Auswertung von Lichtstreuexperimenten ist dabei Gleichung (17) [20, 55].

$$\frac{K^*c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c + \dots \quad (17)$$

$K^*$  ist eine optische Konstante,  $c$  die Konzentration der untersuchten Partikel (hier Polymermoleküle, daher im Folgenden nur noch als Polymer bezeichnet),  $R(\theta)$  das Rayleigh-Verhältnis (*excess rayleigh ratio*),  $P(\theta)$  der Partikelstrefaktor und  $A_2$  der zweite Virialkoeffizient.

$K^*$  ist gegeben durch Gleichung (18) mit  $n_0$  dem Brechungsindex des reinen Lösemittels,  $\lambda_0$  der Vakuumwellenlänge des einfallenden Lichts,  $N_A$  der Avogadrokonstanten und  $\frac{dn}{dc}$  dem Brechungsindexinkrement des Polymers im verwendeten Lösungsmittel [20, 55].

$$K^* = \frac{4\pi^2 n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda_0^4 N_A} \quad (18)$$

Das Rayleigh-Verhältnis  $R(\theta)$  beschreibt die Lichtmenge  $I_\theta$ , die von einem Polymer zusätzlich zu der vom Lösungsmittel gestreuten Lichtmenge unter einem bestimmten Winkel  $\theta$  gestreut wird, korrigiert um die Abstandsabhängigkeit zwischen Streuvolumen und Detektor (Abstand  $r$ ) und die eintreffende Lichtintensität  $I_0$ . Es ist gegeben durch Gleichung (19) [20, 55].

$$R(\theta) = \frac{I_\theta r^2}{I_0} \quad (19)$$

Der Partikelstrefaktor  $P(\theta)$  stellt wiederum den Bezug zum Streumassenradius her und ist näherungsweise durch Gleichung (20) gegeben [20, 55].

$$\frac{1}{P(\theta)} \approx 1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2} \langle r^2 \rangle_z \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (20)$$

Geht man von verhältnismäßig geringen Konzentrationen aus (wie sie insbesondere bei SEC und AF4 Trennungen vorkommen) kann Gleichung (17) in guter Näherung weiter zu Gleichung (21) vereinfacht werden [20, 55].

$$\frac{K^*c}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2c \quad (21)$$

Basierend auf Gleichung (21) kann durch Extrapolation von  $\theta$  und  $c$  nach 0 die gewichtsmittlere Molmasse bestimmt werden. Ebenso erhält man aus der Konzentrationsabhängigkeit von Gleichung (21) bei Extrapolation von  $\theta$  nach 0 den zweiten Virialkoeffizienten  $A_2$ . Dieser ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Polymer. Aus der Winkelabhängigkeit von Gleichung (21) erhält man bei Extrapolation von  $c$  nach 0 den z-mittleren Streumassenradius. Zur Durchführung der Extrapolationen verwendet man graphische Auftragungen. Dafür existieren verschiedene Varianten, zum Beispiel nach Zimm, Debye und Berry [20, 55]. Die genannten Varianten unterscheiden sich bezüglich der Werte die in einem so genannten Zimm-Plot gegen  $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kc$  aufgetragen werden. Die Variable  $k$  ist hier ein willkürlich gewählter Faktor zur Vereinfachung der grafischen Auftragung. Bei der Variante nach Berry trägt man  $\sqrt{K^*c/R_\theta}$  gegen  $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + kc$  auf. Diese Variante hat sich in Untersuchungen als am vielseitigsten erwiesen und erlaubt über einen weiten Molmassenbereich einen linearen Fit der Winkelabhängigkeit. Daher wurde sie auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt. [55, 141].

Ein MALS ist folgender Maßen aufgebaut: Um ein zentrales Streuvolumen herum sind Photodioden unter verschiedenen Winkeln angeordnet. Das Streuvolumen wird mittels eines Lasers durchstrahlt, und die entstehende Streustrahlung von den Photodioden aufgefangen. Die Position der Dioden ist dabei exakt bekannt, sodass die Streuintensitäten den jeweiligen Winkeln zugeordnet werden und die zuvor beschriebenen Extrapolationen von  $\theta$  nach 0 zur Auswertung durchgeführt werden können. Der Detektor kann im Batch-Modus, also mit Proben, die in Küvetten eingebracht werden, betrieben werden. Interessanter ist allerdings die Kopplung mit einer Trenntechnik (Online-Messungen). Apparativ ist das zentrale Streuvolumen dann eine Flusszelle, die mit dem Eluat der jeweiligen Trenntechnik (typischerweise SEC oder AF4) durchströmt wird. Die Streuung des Eluats wird dann in festen Zeitabständen (typischerweise etwa 1 s) gemessen und daraus berechnet, wie sich Molmassen und Radien im Messverlauf ändern. Diese Berechnungen setzen jedoch eigentlich eine Extrapolation der Konzentration nach 0 voraus, welche Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen erfordern würden. Dies ist bei einer Online-Messung praktisch nicht realisierbar. Die Konzentrationen der einzelnen untersuchten Fraktionen

werden daher mit einem Konzentrationsdetektor separat bestimmt. Wie dann aus Gleichung (21) leicht ersichtlich ist, muss zur Auswertung nur noch der zweite Virialkoeffizient (zum Beispiel aus vorheriger Messung) bekannt sein. Alternativ muss das Produkt aus zweitem Virialkoeffizienten und Konzentration vernachlässigbar klein sein, was häufig der Fall ist. Dann können allein durch Extrapolation von  $\theta$  nach 0 die Molmasse und der z-mittlere Streuradius bestimmt werden [20, 55].

Die Kopplung eines MALS mit Trenntechniken ist deshalb hoch interessant, weil, wie aus den Gleichungen (20) und (21) hervorgeht, nur die gewichtsmittlere Molmasse und der z-mittlere Streumassenradius direkt gemessen werden (also absolut bestimmt werden) können. Die Verteilung von Molmassen und Radien und die Dispersität ( $\bar{D}$ ) einer Probe (Verhältnis von gewichtsmittlerer zu zahlenmittlerer Molmasse) sind aber in der Praxis sehr wichtige Informationen. Koppelt man daher einen MALS mit einer Größenseparationsmethode, kann man kleine Fraktionen der Proben mit (bei idealer Trennung) nahezu homogener Massen- und Radienverteilung untersuchen. Für diese Fraktionen kann man die Annahme machen, dass die ermittelten gewichts- bzw. z-mittleren Werte quasi den absoluten Werten von Molmasse und Radius in den jeweiligen Fraktionen entsprechen. Betrachtet man dann den gesamten Elutionsbereich, erhält man somit in sehr guter Näherung die Massen- und Radienverteilung und kann darauf basierend auch die üblichen Mittelwerte berechnen. Die Annahme, dass die gemittelten Werte den absoluten Werten in den Fraktionen entsprechen, gilt jedoch nur solange die Probe ausreichend getrennt werden kann [20, 55]. Insbesondere die in Kapitel 2.2.3 erwähnte abnorm späte Coelution stellt in dieser Hinsicht ein Problem dar [47, 51, 54, 134].

## 2.4 Trübungstemperaturmessungen ( $T_{CP}$ -Messungen)

Trübungstemperaturmessungen ( $T_{CP}$ -Messungen) sind ein praktisches Verfahren zur Identifikation potentieller Lösungsmittel für Polyolefine, das es zudem erlaubt die Lösungsmittel hinsichtlich ihrer thermodynamischen Qualität zu beurteilen. Bei einer  $T_{CP}$ -Messung wird bestimmt, bei welcher Temperatur ein Polyolefin aus einem Lösungsmittel präzipitiert. Je geringer diese Präzipitations- oder Trübungstemperatur, desto leichter ist ein Polyolefin im untersuchten Lösungsmittel löslich. Die  $T_{CP}$  hat dabei in erster Linie Bezug zur Kristallisationstemperatur und der Kristallisationskinetik einer Probe. Sie steht aber auch in Beziehung zur Löslichkeit der Probe, da eine einmal aufgelöste Probe sich in etwa bei der  $T_{CP}$  wieder löst [142]. Eine zuvor noch nicht aufgelöste Polyolefin-Probe wird sich demgegenüber natürlich erst nachdem die Probe geschmolzen wurde, also in der Regel bei einer Temperatur oberhalb der  $T_{CP}$ , lösen.



Um die  $T_{CP}$  eines Lösungsmittels zu bestimmen, wird eine Polyolefinprobe zunächst im interessierenden Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur gelöst. Daraufhin wird die Lösung langsam abkühlen gelassen und dabei gerührt, während die Transparenz und die Temperatur der Lösung aufgezeichnet werden. Sobald das Polyolefin aus der Lösung ausfällt, sinkt die Transparenz der Lösung deutlich, und die Temperatur, bei der dies passiert, wird als  $T_{CP}$  bezeichnet. Indem man die gleiche Polyolefinprobe bei jeder Messung verwendet, kann die thermodynamische Qualität verschiedener Lösungsmittel miteinander verglichen werden. Dennoch hängen die absolut erhaltenen  $T_{CP}$ -Werte natürlich sowohl von der Zusammensetzung der verwendeten Polyolefinprobe (Polyolefine unterschiedlicher Molmasse oder chemischer Zusammensetzung haben unterschiedliche  $T_{CP}$ ) als auch von der thermodynamischen Qualität des Lösungsmittels ab. Diese Methode der Messung der Transparenz einer Polyolefinlösung bei gleichzeitiger gleichmäßiger Verringerung der Temperatur wurde ebenfalls bereits für Studien zur Kristallinität von Polyolefinen (als Alternative zu Dynamischer Differenzkalorimetrie (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC) und Röntgenbeugung (*X-Ray Diffraction*, XRD) sowie zur Abschätzung der Molmassen und der chemischen Zusammensetzung von Polyolefinproben eingesetzt [143-147].

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Ermittlung von $T_{CP}$

##### 3.1.1 Polymerproben

Für die Untersuchungen zu  $T_{CP}$  wurden lineares PE (HDPE) mit einer gewichtsmittleren Molmasse ( $M_w$ ) von 260 kg/mol und *it*-PP mit  $M_w$  200 kg/mol (PCD, Linz, Österreich) verwendet. Die Dispersität der Proben betrug 3,6 bzw. 3,2.

##### 3.1.2 Lösungsmittel

Lösungsmittel aus verschiedenen Stoffklassen wurden untersucht. Diese sind im Folgenden aufgelistet (Substanzen die bei Raumtemperatur Feststoffe sind wurden mit dem Index S gekennzeichnet, zum Beispiel Benzophenon<sup>S</sup>):

##### **Aliphaten**

Cobersol B63 (Mischung verschiedener Isoalkane, Siedebereich 185 - 208 °C), Cobersol C62 (Mischung verschiedener n-Alkane, Siedebereich 180 - 220 °C), Cobersol E70 (Mischung aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 186 - 218 °C) (Kölner Benzin Raffinerie Vertriebs GmbH, Köln, Deutschland), Cyclododecan<sup>S</sup>, Decahydronaphthalin (Decalin), n-Decan, n-Dodecan (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), 2,2,4,4,6,8,8-Heptamethylnonan, n-Hexadecan (zur Synthese, Lanxess AG, Köln, Deutschland), Isododecan (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), Octadec-1-en (technische Qualität (90 %), VWR, Darmstadt, Deutschland), Petroleum (Mischung aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 172 – 215 °C, Merck, Darmstadt, Deutschland) Shellsol D60 (Mischung aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 188 - 209 °C) Shellsol D70 (Mischung aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 188 - 209 °C) Shellsol T (Mischung verschiedener iso-Alkane, Siedebereich 198 - 242 °C) (Shell Chemicals, Rotterdam, Niederlande).

##### **Alkohole (nicht aromatisch)**

Cyclododecanol<sup>S</sup>, Cyclohexanol<sup>S</sup>, 1-Decanol, 1-Dodecanol<sup>S</sup>, 2-Ethylhexan-1-ol, 1,6-Hexandiol<sup>S</sup>, 2-Hexyldecan-1-ol, Isononylalkohol, 1-Nonanol, 1-Octanol, 2-Octanol, 1-Tetradecanol<sup>S</sup> (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland).

## **Aromatische Verbindungen**

Benzophenon<sup>S</sup>, Benzonitril, Biphenyl<sup>S</sup>, Bis(2-Ethylhexyl)adipat, Bis(2-Ethylhexyl)terephthalat, 1-Chlornaphthalin, 2-Chlortoluol, Dibenzylether (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol<sup>S</sup>, Diisodecylphtalat, Diphenylether<sup>S</sup>, Diphenylmethan<sup>S</sup>, Ethylbenzoat, Phenylcyclohexan, 1-Phenylethanon (Acetophenon), Phenethylacetat, p-Xylol (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), t-Butylbenzol (97 %, Alfa Aesar, Karlsruhe, Deutschland), 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin, zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), 1,2,4-Trichlorbenzol (vor Verwendung destilliert, Merck, Darmstadt, Deutschland), 1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen, 98 %, Sigma Aldrich, Taufkirchen, Deutschland), Xylol (Mischung der Isomeren, zur Analyse, VWR, Darmstadt, Deutschland).

## **Ester (nicht aromatisch)**

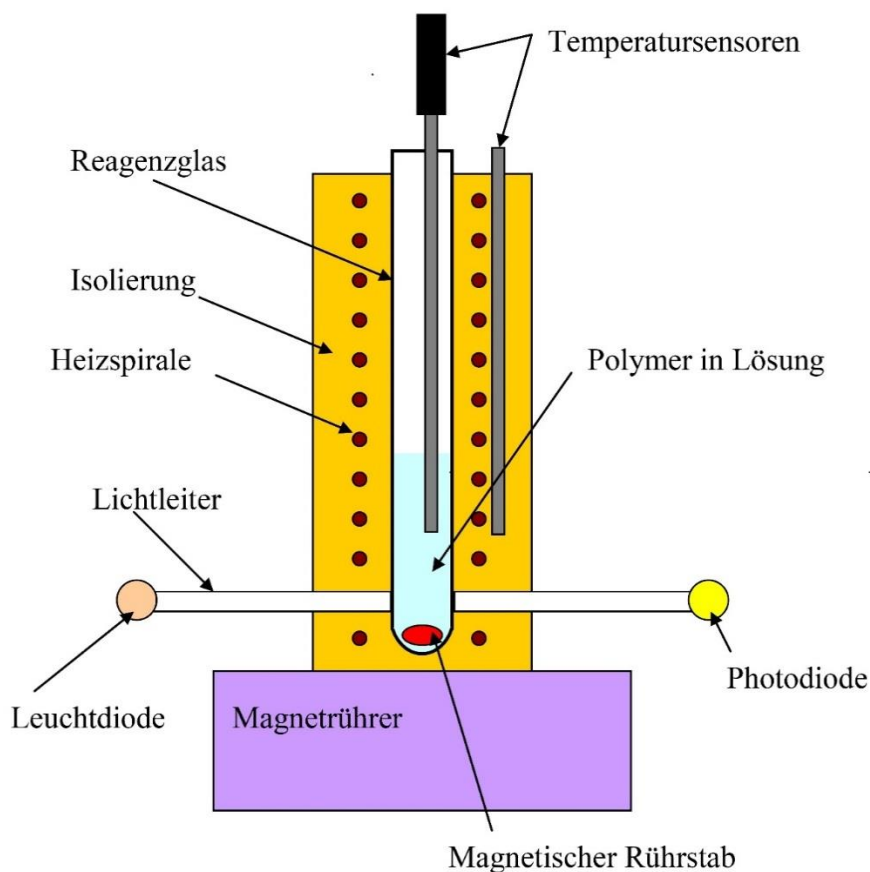
Cyclohexylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Hexylacetat, Tributylcitrat<sup>S</sup> (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland).

## **Weitere nicht aromatische Verbindungen**

1-Chlorhexadecan (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland), Cyclohexanon (zur Analyse, VWR, Darmstadt, Deutschland), Diisobutylketon, Tert-Dodecylthiol, (9Z)-Octadec-9-ensäure (Ölsäure), 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Tetrachlorethen, 1,2,3-Trichlorpropan (zur Synthese, VWR, Darmstadt, Deutschland).

### **3.1.3 Untersuchungsapparatur**

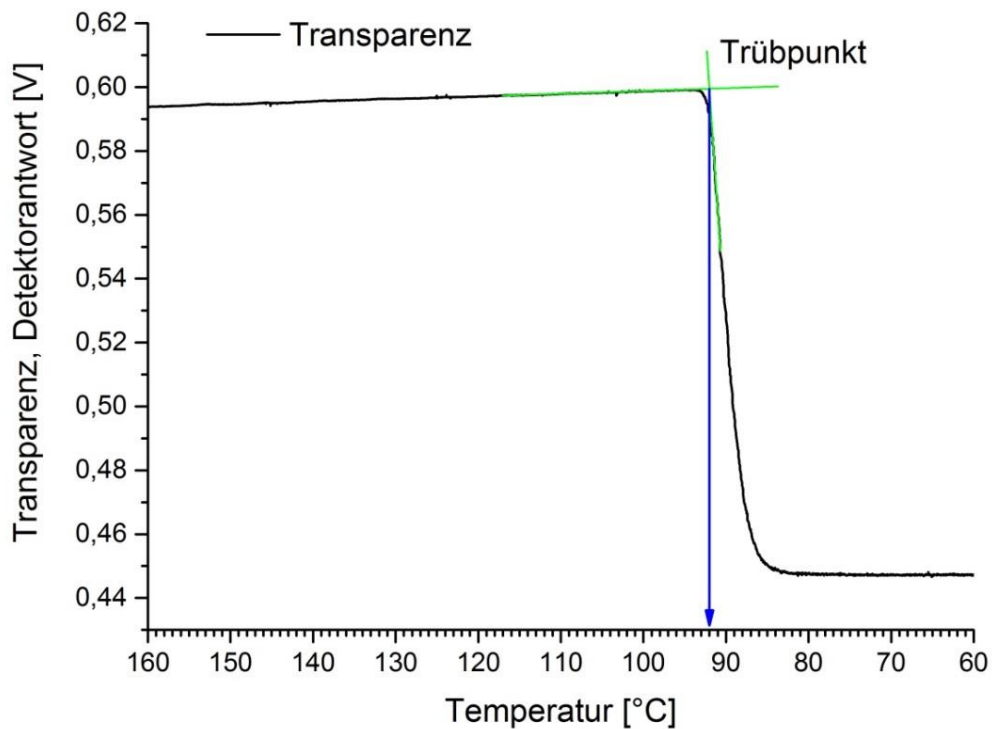
Die Apparatur, die für die  $T_{CP}$ -Messungen verwendet wurde, ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Sie wurde am Institut für die Chemie der Polymeren (Montanuniversität, Leoben, Österreich) konstruiert [24].



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung der Apparatur, die für die Bestimmung der  $T_{CP}$  von Polyolefinlösungen verwendet wurde. Eigene Darstellung in Anlehnung an [24].

### 3.1.4 Experimentelle Durchführung

Für jede  $T_{CP}$ -Messung wurden 8 mg Polymer in 8 mL Lösungsmittel in einem Reagenzglas bei einer Temperatur von 160 °C innerhalb von zwei Stunden aufgelöst. Nach Auflösung wurde das Reagenzglas langsam abkühlen gelassen, während die Transparenz und die Temperatur der Lösung kontinuierlich gemessen wurden. Das Auftreten eines Trübungspunkts wurde graphisch anhand des Abfalls der Transparenz ermittelt (vgl. Abbildung 13) und die zugehörige  $T_{CP}$  ebenfalls graphisch bestimmt. Zur Datenaufnahme wurde die Software WinGPC (PSS, Mainz) eingesetzt.



**Abbildung 13:** Graphische  $T_{CP}$ -Bestimmung für HDPE in Shellsol T.

### 3.2 Untersuchungen zu alternativen Lösungsmitteln mittels HT-SEC / ELSD

#### 3.2.1 Polymerproben

Bei den Untersuchungen wurden HDPE-Standards mit gewichtsmittleren Molmassen im Bereich von 1 bis 181 kg/mol ( $\bar{M}_w$  zwischen 1,11 und 1,59) von Polymer Standards Service (PSS) (Mainz, Deutschland) (Tabelle 1) verwendet. *it*-PP-Standards mit gewichtsmittleren Molmassen im Bereich von 1 bis 231,3 kg/mol ( $\bar{M}_w$  zwischen 1,12 und 5,53, Tabelle 1) wurden von der American Polymer Standards Corp., Mentor, USA, bezogen.

Für Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Proben auf das Signal des ELSD wurden Ethylen-Propylen-Copolymere (EP-Copolymere) (SABIC, Geleen, Niederlande) verwendet. Angaben zur chemischen Zusammensetzung der Proben, basierend auf NMR-Untersuchungen, wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Die Molmassen wurden mittels HT-SEC bestimmt (Tabelle 2). Des Weiteren wurde für Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Injektionen eine PS-Probe von PSS ( $M_w$  65 kg/mol,  $\bar{M}_w$  1.02) verwendet.

**Tabelle 1:** Mittlere Molmassen der verwendeten HDPE- und *it*-PP-Standards nach Angaben der Hersteller.

Polymer	$M_w$ / (kg/mol)	$\bar{D}$
HDPE	1,03	1,2
	2,01	1,1
	16,5	1,4
	20,5	1,5
	36,5	1,3
	60	1,5
	84,5	1,3
	115,5	1,4
	181	1,6
<i>it</i> -PP	8,6	3,3
	59,3	2,4
	95,4	3,4
	136,5	3,7
	200	3,2
	231,3	5,5

**Tabelle 2:** Durchschnittliche chemische Zusammensetzung und mittlere Molmassen der verwendeten EP-Copolymere.

Massenanteil Ethylen / %	$M_w$ / (kg/mol)	$\bar{D}$
10,4	165	2,1
14,9	29	2,2
18,7	420	13,2
28,3	45	2,4
39,8	125	2,7
41,0	450	9,7
41,3	245	6,5
44,9	360	10,8
51,5	340	12,4
52,6	65	2,2
59,7	125	2,3

### 3.2.2 Instrumentelles

Alle Untersuchungen wurden mit einem HT-SEC-Analysesystem des Typs PL GPC 210 (*Polymer Laboratories* (PL), Stretton, UK) durchgeführt. Als Detektor wurde ein ELSD des Typs PL ELS-1000 (PL, Stretton, UK) eingesetzt. Auf den Einsatz einer SEC-Säule wurde verzichtet. Die Untersuchungen wurden stattdessen unter Verwendung einer Stahlkapillare (430 x 0,5 mm, L x ID) durchgeführt. Durch den Einsatz einer Kapillare konnten die Analysezeiten erheblich reduziert, und zudem hohe Spülzeiten beim Wechsel des Lösungsmittels vermieden werden. Insbesondere konnte ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*Signal-to-Noise Ratio*, SNR) erzielt werden.

Die meisten Untersuchungen wurden bei einer Temperatur von 140 °C durchgeführt. Bei Verwendung einiger Lösungsmittel waren jedoch Anpassungen an deren Siedepunkte bzw. die Löslichkeit der Polymere in diesen Lösungsmitteln nötig. Die Siedepunkte der verwendeten Lösungsmittel und die Untersuchungstemperaturen bei den durchgeführten SEC-Untersuchungen sind daher im folgenden Kapitel in Tabelle 3 wiedergegeben. Bei allen Untersuchungen wurden eine Flussrate von 1 mL/min und eine Probenschleife mit ca. 100 µL Volumen verwendet.

Der ELSD wurde mit einer Zerstäuber-Temperatur entsprechend der Untersuchungstemperatur in Tabelle 3, einer Verdampfungszonentemperatur von 260 °C und einer Gasflussrate von 1,5 L/min betrieben. Als Zerstäubungsgas wurde dabei Stickstoff eingesetzt.

### 3.2.3 Probenvorbereitung und verwendete Lösungsmittel

Generell wurde eine Probenkonzentration von ca. 1 g/L verwendet. Genaue Konzentrationen wurden jeweils durch Wiegen ermittelt. Sowohl das Polymer als auch das hinzugegebene Lösungsmittel wurden dabei gewogen um die Konzentration möglichst exakt bestimmen zu können.

Alle untersuchten Polymere wurden in jeweils zu untersuchenden Lösungsmittel bei einer Temperatur entsprechend der Untersuchungstemperatur in Tabelle 3 für 2 - 3 Stunden gelöst. Diese Zeit wurde erhöht, wenn nach optischen Gesichtspunkten (Transparenz) zu diesem Zeitpunkt noch keine vollständige Auflösung erreicht war.

Antioxidantien wurden nicht zugegeben, weil diese, da nur eine Kapillare und keine Trennsäule verwendet wurde, nicht von den Polymeren getrennt worden wären. Dies wäre problematisch gewesen, da Antioxidantien meist Siedepunkte > 260 °C aufweisen (z. B. Siedepunkt Butylhydroxytoluol (BHT) 265 °C), womit sie ein deutliches Signal im ELSD liefern, welches die für die Polymere erhaltenen Signale überlagern würde.

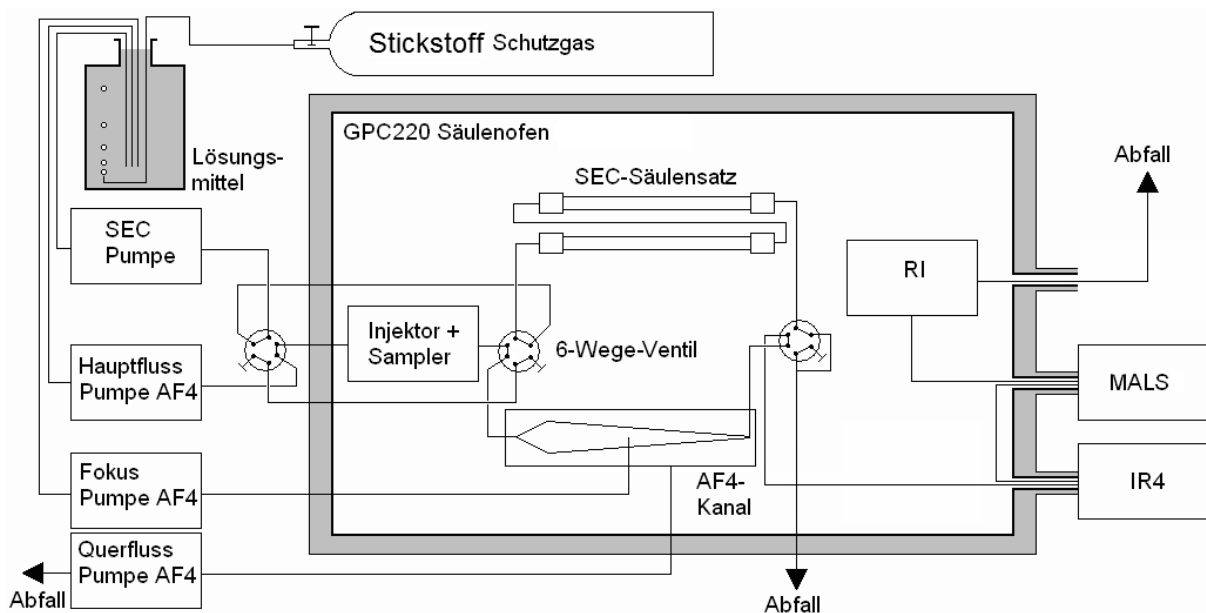
**Tabelle 3:** Untersuchungstemperaturen und Siedetemperaturen der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	Untersuchungstemperatur / °C	Siedetemperatur / °C
Cobersol B63 (Gemisch verschiedener iso-Alkane, Siedebereich 185 - 208 °C)	140	185
Cobersol C62 (Gemisch verschiedener n-Alkane, Siedebereich 180 - 220 °C)	140	180
Cobersol E70 (Gemisch aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 189 - 235 °C)	140	189
Cyclohexanon	140	156
Cyclohexylacetat	140	172
Decalin	140	189
1-Decanol	160	230
1,2-Dichlorbenzol	140	179
2-Ethylhexan-1-ol	160	182
2-Ethylhexylacetat	140	199
n-Decan	140	174
2-Octanol	160	174
Petroleum (Gemisch aliphatischer und cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe, Siedebereich 172 - 215 °C)	140	172
Shellsol T (Gemisch verschiedener iso-Alkane, Siedebereich 189 - 215 °C)	140	189
t-Butylbenzol	140	169
Tetralin	140	208
1,2,4-Trichlorbenzol	140	213
Xylol	130	138



### 3.3 Untersuchungen mit der HT-AF4 und vergleichende HT-SEC-Untersuchungen

Alle Untersuchungen wurden mittels eines AF2000-HT Hochtemperaturrennsystems von Postnova Analytics (Landsberg, Deutschland) durchgeführt. Dieses basiert auf einem HT-SEC-Analysesystem des Typs PL GPC 220 (PL, Stretton, UK). Dieses wurde so modifiziert, dass HT-AF4-Analysen und HT-SEC-Analysen im Wechsel durchgeführt werden können, wobei in beiden Betriebsmodi die gleichen Detektoren verwendet werden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus findet sich in Abbildung 14. Der Wechsel zwischen beiden Betriebsmodi erfolgt mittels softwaregesteuerter Ventile.



**Abbildung 14:** Schematische Darstellung des Aufbaus des eingesetzten AF2000-HT-Systems. Darstellung leicht modifiziert übernommen aus [16].

Zur Detektion ist das System mit einem IR-Detektor (IR4, PolymerChar, Spanien, Konzentrationsdetektor) und einem MALS (Dawn Heleos II, Wyatt Technologies, Dernbach, Deutschland, zur Molmassen- und Radienbestimmung) ausgestattet. Bei allen Untersuchungen wurde TCB (vor Verwendung destilliert) als Laufmittel eingesetzt. Für die SEC-Untersuchungen wurde dieses mit BHT (1 g/L) als Antioxidationsmittel versetzt. Bei AF4-Untersuchungen wurde auf diese Zugaben verzichtet und reines TCB verwendet. Initial wurden bei AF4-Untersuchungen BHT und Irgafos 168 (1 g/L bzw. 0,5 g/L) als Antioxidationsmittel verwendet. Dies erwies sich jedoch als problematisch (vgl. Kapitel 4.2.2.1).

### 3.3.1 Polymerproben

Bei den Untersuchungen zur Retentionskapazität von SGHT-Membranen wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Oligomer-/Polymerstandards verwendet. Diese wurden von PSS (Mainz, Deutschland), Pressure Chemical Co. (Pittsburgh, USA) und PL (Stretton, UK) sowie Merck (Darmstadt, Deutschland) bezogen. Angaben zu Molmassen und Dispersitäten stammen vom jeweiligen Hersteller. Des Weiteren wurden NIST SRM 1496 ( $M_w$  115 kg/mol,  $\bar{D}$  4,25 [16]), ein UHMWPE-Standard von PL (Hersteller-Angaben:  $M_p$  1510 kg/mol,  $\bar{D}$  1,29) und zwei Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie im Rahmen von HT-AF4-Untersuchungen verwendet.

**Tabelle 4:** Proben die bei Untersuchungen zur Retentionskapazität von SGHT-Membranen eingesetzt wurden.

Polymer	$M_p$ / (kg/mol)	$\bar{D}$	Hersteller
PE	0,142 (n-Decan)	1	Merck
	0,394	1	PSS
	1,18	1,11	PSS
	2,03	1,12	PSS
	15,7	1,02	PL
	22	1,37	PSS
	30,6	1,01	PL
	55	1,47	PSS
	73	1,28	PSS
	126	1,59	PSS
	278	1,06	PL
	701	1,15	PL
PS	1,92	1,06	PSS
	4,29	1,05	PSS
	8,4	1,04	PSS
	10,4	1,03	PSS
	67,5	1,02	PSS
	200	1,06	Pressure Chemical Co.
	579	1,03	PSS
	771	1,03	PSS

### 3.3.2 Allgemeines Vorgehen und Betriebsparameter bei HT-AF4-Untersuchungen

HT-AF4-Untersuchungen wurden zu sehr unterschiedlichen Zeiten und Zwecken durchgeführt. Entsprechend wurde dabei nicht immer völlig einheitlich vorgegangen. Insbesondere das Flussprogramm wurde immer wieder an verschiedene Erfordernisse angepasst und hinsichtlich bestimmter Charakteristika optimiert. Angaben zu den verwendeten Flussprogrammen finden sich daher, soweit sinnvoll, bei den entsprechenden Ergebnissen in Kapitel 4.2.

Bei der Probenvorbereitung wurde im Allgemeinen wie folgt vorgegangen: Proben in einer Konzentration von etwa 2 g/L wurden in einem externen Heizblock vier Stunden bei 160 °C aufgelöst. Vor der Injektion wurden sie dann für mindestens zwei weitere Stunden bei 150 °C im Autosampler belassen. Bei den Untersuchungen zur Retentionskapazität wurden Polymer und Lösungsmittel analog zu der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Durchführung gewogen, um möglichst exakte Konzentrationen bestimmen zu können. Bei anderen Untersuchungen wurde nur das Polymer gewogen und die zugegebene Menge Lösungsmittel volumetrisch bestimmt.

Weitere typische experimentelle Parameter:

**AF4:** SGHT-Membran (Postnova Analytics, Landsberg, Deutschland), Detektorfluss 0,5 mL/min, Injektionszeit (Fokusfluss aktiv) 5 min, Probenschleifenvolumen 200 µL, Untersuchungstemperatur 150 °C, Detektorflussrate 0,5 mL/min.

**IR-Detektor:** Zelltemperatur und Temperatur der Transferkapillarheizung 150 °C, Elektroniktemperatur 50 °C, Zeitkonstante 6,4 s, Verstärkungsfaktor 10.

**MALS:** Temperatur von Transferkapillarheizung und Flusszelle 150 °C.

**Datensammlung und Auswertung:** Daten wurden mit Astra<sup>®</sup> Software von Wyatt Technologies (Dernbach, Deutschland) gesammelt und ausgewertet. Dabei wurde ein Datenpunkt pro Sekunde aufgenommen. Bei der Auswertung der Lichtstreudaten wurde ein Berry-Algorithmus mit einem Fitgrad von (je nach Erfordernis / Molmasse) 1 oder 3 verwendet und damit wurden die Signale von 16 Lichtstreuendetektoren ausgewertet.

### 3.3.3 Parameter für vergleichende HT-SEC-Untersuchungen

Als stationäre Phase wurden 3 PLgel Olexis-Mischbettsäulen (7,5 x 360 mm, Porengröße 50 - 10<sup>6</sup> Å, Partikelgröße: 13 µm) verwendet. Zusätzlich wurde eine passende Vorsäule (7,5 x 50 mm) eingesetzt. Die Flussrate betrug bei allen Untersuchungen 0,5 mL/min. Alle weiteren Parameter waren analog den Beschreibungen in Kapitel 3.3.2.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Wie bereits erläutert, liefert diese Arbeit zwei sehr unterschiedliche Beiträge zur Größencharakterisierung von Polyolefinen. Zum einen sind dies Studien zu alternativen Lösungsmitteln für die HT-SEC. Zum anderen sind dies Untersuchungen zu einer möglichen zukünftigen Verwendung der HT-AF4 als alternativer Größencharakterisierungsmethode im Rahmen der Routineanalytik von Polyolefinen. Dieser duale Ansatz spiegelt sich in der Struktur der Arbeit wieder. So gliedert sich auch das vorliegende Kapitel in zwei Themenblöcke, im Rahmen derer die jeweiligen Beiträge vorgestellt werden.

### 4.1 Alternative Lösungsmittel für die HT-SEC

Einen ersten Schritt bei der Suche nach alternativen Lösungsmitteln für die HT-SEC stellte die Suche nach und thermodynamische Klassifizierung von Lösungsmitteln für Polyolefine dar. Zu diesem Zweck wurden Trübungstemperatur-Untersuchungen ( $T_{CP}$ -Untersuchungen) durchgeführt, wie sie bereits in Kapitel 2.4 erläutert wurden. Die erhaltenen Ergebnisse wurden mit Indikatoren für die thermodynamische Qualität von Lösungsmitteln aus der Literatur verglichen. Des Weiteren wurde, basierend auf den Ergebnissen, eine Auswahl an Lösungsmitteln für weitere Untersuchungen getroffen. Ebenso wurden weitere bekannte und für Polyolefine häufig verwendete Lösungsmittel bei den Untersuchungen mit einbezogen. Dabei ging es um die Frage, wie sich das Signal des Verdampfungslichtstredetektors (ELSD) bei Verwendung der ausgewählten Lösungsmittel möglicherweise verändert, wenn Parameter wie Molmasse und chemische Zusammensetzung der Proben variiert werden.

#### 4.1.1 Ermittlung von Trübungstemperaturen ( $T_{CP}$ )

$T_{CP}$  wurden mit den in Kapitel 3.1.2 genannten Lösungsmitteln ermittelt und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

**Tabelle 5:**  $T_{CP}$  die für PE und PP in 63 verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt wurden.

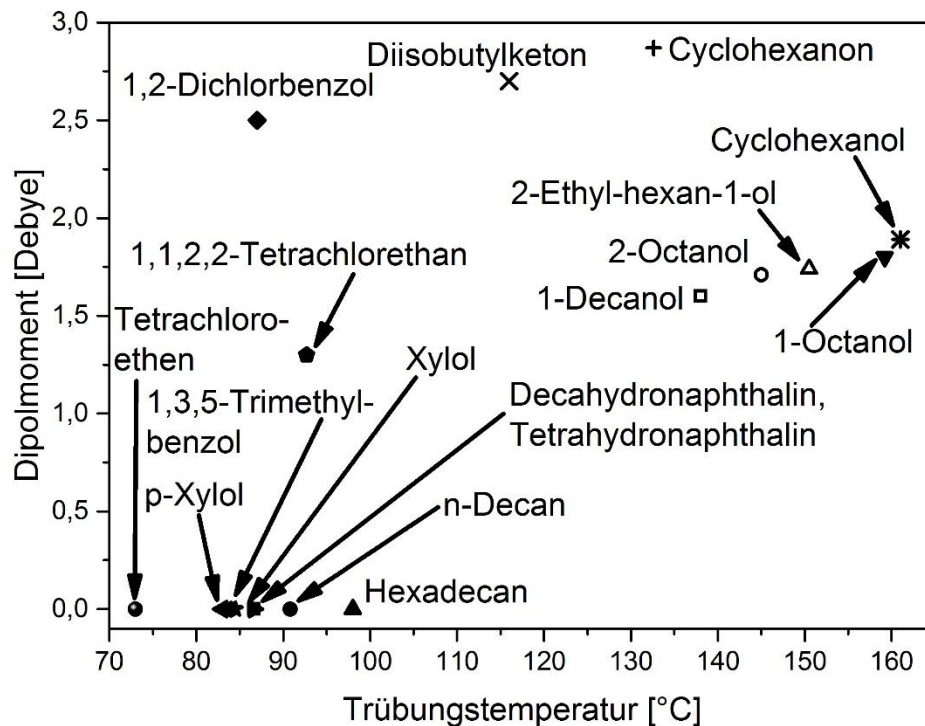
Lösungsmittel	$T_{CP}$ für PE / °C	$T_{CP}$ für PP / °C
Cyclohexanol	161	104
1-Octanol	159	107
Isononylalkohol	156	105
Dibenzylether	155	152
Diphenylether	152	136

Benzonitril	151	161
1-Nonanol	151	109
2-Ethylhexan-1-ol	151	137
Phenethylacetat	149	114
1-Phenylethanon	148	156
2-Octanol	145	96
1-Decanol	138	109
Ethylbenzoat	138	100
Benzophenon	135	146
1,6-Hexandiol	135	108
Cyclohexanon	133	94
Diphenylmethan	131	126
Bis(2-ethylhexyl)adipat	119	110
1-Dodecanol	119	115
Ölsäure	117	108
1-Tetradecanol	116	112
Diisobutylketon	116	121
Diisodecylphthalat	115	123
Biphenyl	115	115
2-Hexyldecan-1-ol	113	105
Bis(2-ethylhexyl)terephthalat	112	107
Hexylacetat	109	100
Tributylcitrat	106	116
2-Ethylhexylacetat	105	90
Cyclohexylacetat	104	83
2,2,4,4,6,8,8- Heptamethylnonan	104	90
n-Dodecan	102	52
Octadec-1-en	98	78
1-Chlorohexadecan	98	83
n-Hexadecan	98	78
Isododecan	96	76
Petroleum	94	68
tert-Dodecylthiol	93	76
1,1,2,2-Tetrachlorethan	93	74
Shellsol T	92	67

Cobersol B63	91	66
Cobersol C62	91	64
n-Decan	91	62
1,2,3-Trichlorpropan	91	85
Shellsol D70	89	63
Cobersol E70	89	62
Phenylcyclohexan	88	sehr transparente Lösung
1,2,4-Trichlorbenzol	88	78
1,2-Dichlorbenzol	87	76
Shellsol D60	87	60
Decahydronaphthalin	87	74
Tetrahydronaphthalin	87	70
t-Butylbenzol	86	63
1-Chloronaphthalin	85	82
Xylol (Isomerengemisch)	85	62
1,3,5-Trimethylbenzol	84	sehr transparente Lösung
1,4-Dichlorbenzol	84	67
2-Chlortoluol	83	sehr transparente Lösung
p-Xylol	83	98
1,3-Dichlorbenzol	82	75
Cyclododecanol	80	82
Cyclododecan	78	64
Tetrachloroethen	73	sehr transparente Lösung

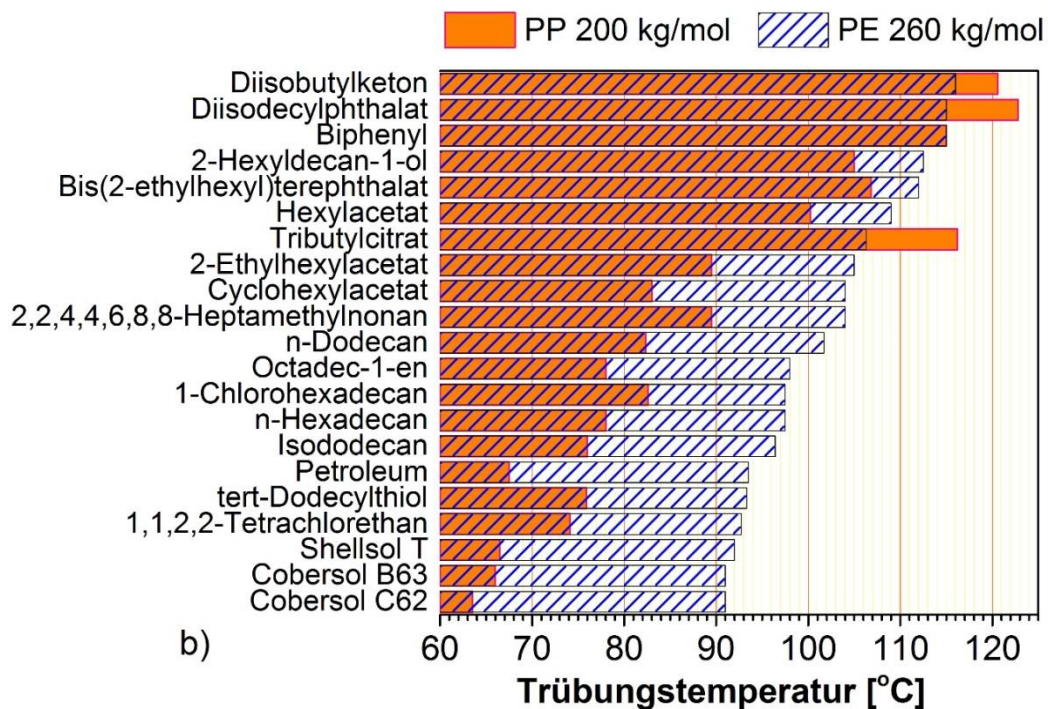
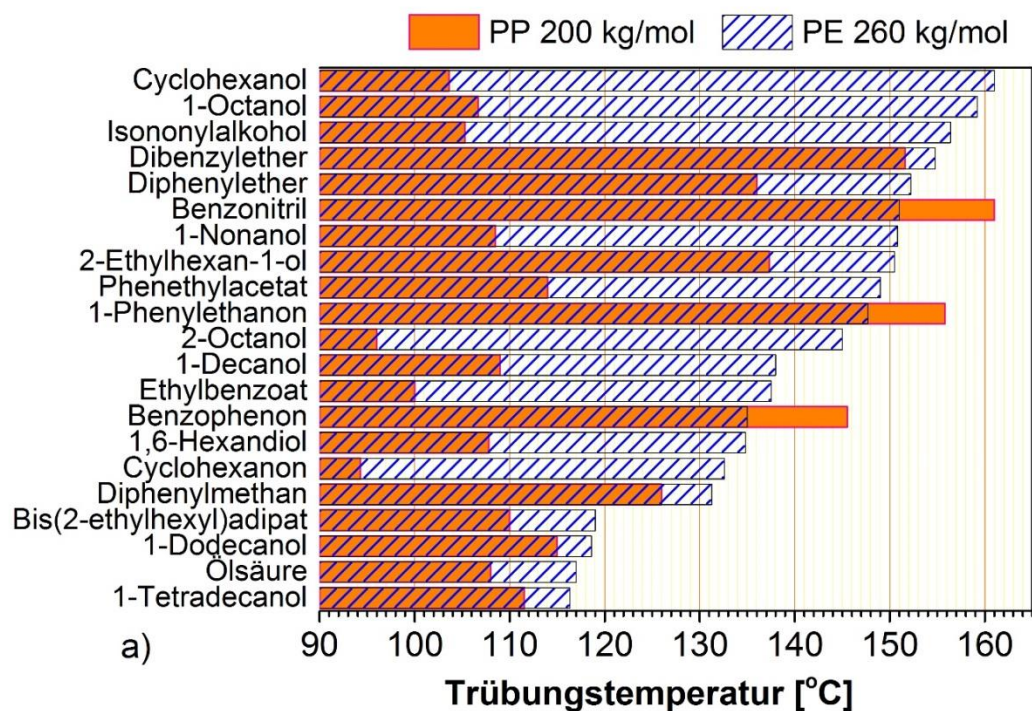
Allgemein konnte festgestellt werden, dass sehr polare Lösungsmittel zu hohen  $T_{CP}$ , also einer geringen Löslichkeit von Polyolefinen führen. Wie jedoch Abbildung 15 zeigt, ist Polarität nicht der einzige Faktor, der die Löslichkeit von Polyolefinen bestimmt. Zum einen zeigen Lösungsmittel, die als apolar angesehen werden können (Dipolmoment = 0), eine erstaunliche Variation an  $T_{CP}$ . Zum anderen zeigen einige verhältnismäßig polare Lösungsmittel, wie zum Beispiel ODCB, überraschend niedrige  $T_{CP}$ . Beides kann gegebenenfalls auf die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle zurückgeführt werden. Auch ein Einfluss von Faktoren, wie der Molekülgeometrie auf die relative thermodynamische Qualität von Lösungsmitteln für Polyolefine ist denkbar. Weiterhin ist bisher noch nicht abschließend geklärt welche Rolle Unterkühlungseffekte bei den Untersuchungen gespielt haben. Da Kristallisation eine Keimbildung voraussetzt, ist es vorstellbar, dass in einigen Lösungsmitteln die Keimbildung begünstigt bzw. gehemmt ist.

Hierüber könnten weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Kühlraten gegebenenfalls Aufschluss geben.

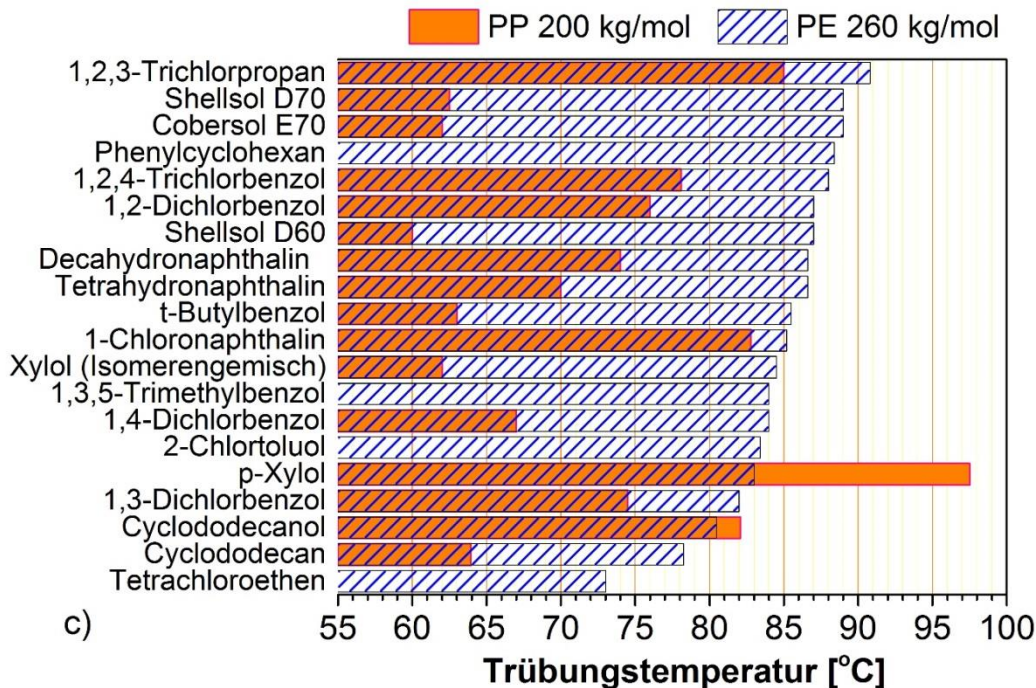


**Abbildung 15:** Beziehung zwischen den Dipolmomenten einiger Lösungsmittel [148-150] und der entsprechenden  $T_{CP}$  für PE in diesen Lösungsmitteln.

Die für HDPE und *it*-PP gefundenen  $T_{CP}$  folgen nicht dem gleichen Trend. Auch wenn die Polarität ein dominierender Faktor ist, wurden für *it*-PP nicht dieselben relativen Lösungsmittelqualitäten ermittelt wie für HDPE. Dies verdeutlicht Abbildung 16. Eine Erklärung für die unterschiedlichen  $T_{CP}$  ist wahrscheinlich, dass sich die Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungsenthalpien für HDPE und *it*-PP in ein und demselben Lösungsmittel unterscheiden. Eine andere denkbare Möglichkeit ist, dass, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, die Bildung des  $\alpha$ - oder des  $\beta$ -Polymorphs kristallinen *it*-PPs durch den Einfluss des Lösungsmittels bevorzugt stattfindet. Dennoch, wenn man von einigen wenigen Ausnahmen absieht, wurden zumeist deutlich niedrigere  $T_{CP}$  für *it*-PP erhalten als für HDPE, was vermutlich auf die unterschiedlichen Kristallstrukturen und Kristallisationskinetiken von *it*-PP und HDPE zurückzuführen ist [151]. Die erhaltenen  $T_{CP}$  zeigen dabei große Ähnlichkeit mit Kristallisationstemperaturen aus CRYSTAF-Experimenten mit TCB (85,5 °C für HDPE ( $T_{CP}$  88 °C), 72,5 °C für *it*-PP ( $T_{CP}$ : 78,1 °C)) [152], was die Validität der Daten bestätigt.



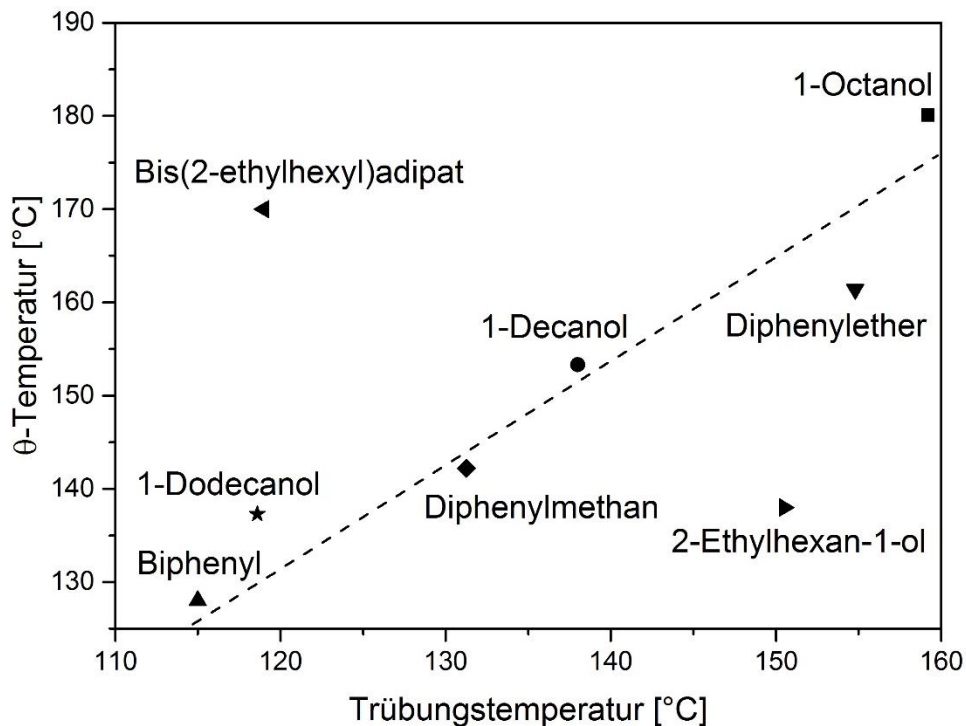




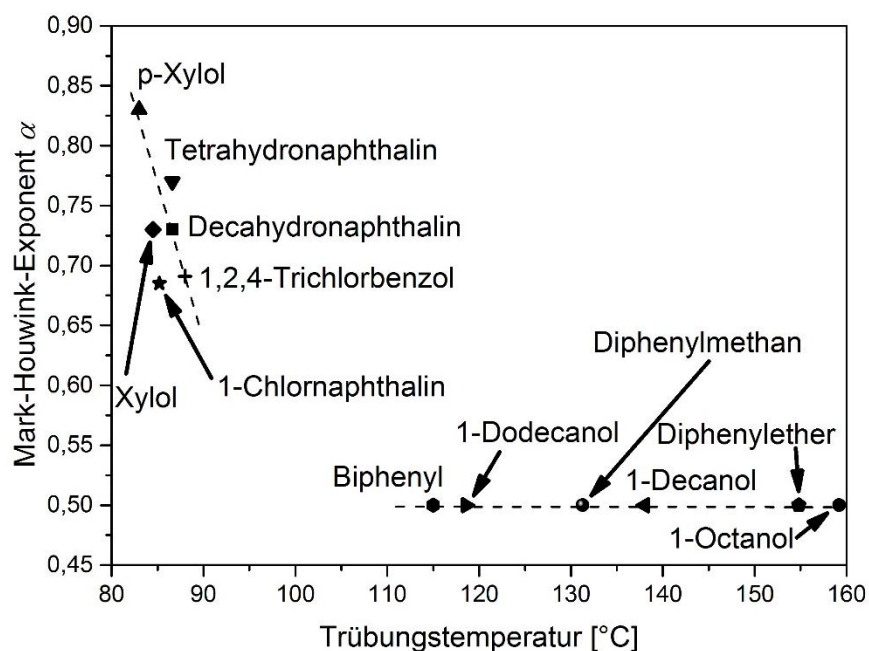
**Abbildung 16:** Vergleich der  $T_{CP}$  von *it*-PP und HDPE in 63 verschiedenen Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden sortiert nach den Ergebnissen für HDPE.

Um die generelle Gültigkeit des Ansatzes,  $T_{CP}$  als einen Indikator für die thermodynamische Qualität von Lösungsmitteln heranzuziehen, zu unterstreichen, wurden die  $T_{CP}$  mit anderen Parametern verglichen, die ebenfalls als Indikatoren für die thermodynamische Qualität eines Lösungsmittels dienen können. Konkret wurden hier die  $\theta$ -Temperatur und der Mark-Houwink-Exponent  $\alpha$  (vgl. Kapitel 2.2.1) herangezogen. Die  $\theta$ -Temperatur eines Lösungsmittels ist die Temperatur, bei der die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymer durch die Wechselwirkungen zwischen den individuellen Monomereinheiten ausgeglichen werden. Bei der  $\theta$ -Temperatur verhält sich ein Polymerknäuel wie ein ideales Zufalls-Knäuel (*random coil*), wohingegen die Größe des Knäuels bei guten Lösungsmittelbedingungen zunimmt (oberhalb der  $\theta$ -Temperatur) und bei schlechten Lösungsmittelbedingungen (unterhalb der  $\theta$ -Temperatur) abnimmt. Studien bei  $\theta$ -Temperatur helfen bei der Entwicklung und dem Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen [153]. Eine detailliertere Diskussion des Verhaltens von Polymeren bei  $\theta$ -Temperatur findet sich beispielsweise bei Flory [154].

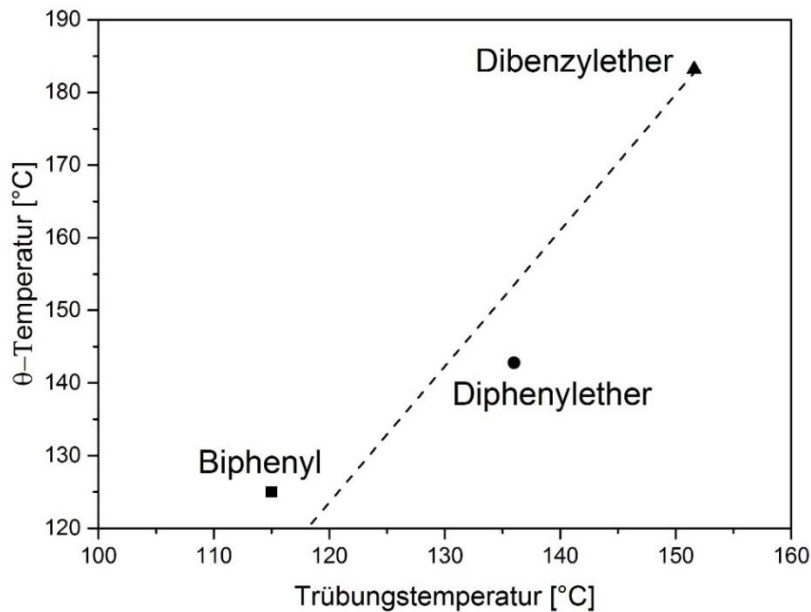
Auch wenn die Werte für die  $\theta$ -Temperatur und den Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  nur für wenige der hinsichtlich  $T_{CP}$  untersuchten Lösungsmittel und hauptsächlich für PE verfügbar sind, zeigt sich eine deutliche Korrelation mit den Ergebnissen der  $T_{CP}$ -Untersuchungen. Dies zeigen Abbildung 17 - 19.



**Abbildung 17:** Beziehung zwischen der  $\theta$ -Temperatur für PE [153, 155-159] und den zugehörigen  $T_{CP}$  in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Linie dient der optischen Orientierung und wurde als Ergebnis eines linearen Fits der Daten erhalten.



**Abbildung 18:** Beziehung zwischen dem Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  für PE [160-164] und der zugehörigen  $T_{CP}$  in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Linien dienen der optischen Orientierung und wurden als Ergebnis linearer Fits der Daten erhalten.



**Abbildung 19:** Beziehung zwischen der  $\theta$ -Temperatur für *it*-PP [155, 162, 165] und der zugehörigen  $T_{CP}$  in drei verschiedenen Lösungsmitteln. Die Linie dient der optischen Orientierung und wurde als Ergebnis eines linearen Fits der Daten erhalten.

Im Gegensatz zu Parametern wie der  $\theta$ -Temperatur und dem Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  können Trübungstemperaturen sehr schnell und mit vergleichsweise einfacher instrumenteller Ausstattung bestimmt werden. Die Korrelation zwischen den  $T_{CP}$  und der  $\theta$ -Temperatur bzw. dem Mark-Houwink-Exponenten  $\alpha$  sollte sich daher für eine schnelle Abschätzung dieser Parameter eignen. Danach können genauere Bestimmungsmethoden (wie zum Beispiel Lichtstreuungsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen zur Bestimmung der  $\theta$ -Temperatur [153, 166]) verwendet werden, um die exakten Werte zu bestimmen. Nichtsdestotrotz wären weitere Daten, insbesondere zu  $\theta$ -Temperaturen, sehr willkommen, um die in Abbildung 17 und 19 gezeigten Korrelationen weiter zu überprüfen und zu bestätigen. Unter den hinsichtlich  $T_{CP}$  getesteten (und somit hinsichtlich ihrer thermodynamischen Qualität klassifizierten) Lösungsmitteln wurden einige ausgewählt, die geeignet schienen, um als alternatives Lösungsmittel für die HT-SEC eingesetzt zu werden. Diese wurden daraufhin hinsichtlich ihrer tatsächlichen Eignung für dieses Vorhaben weiter untersucht.

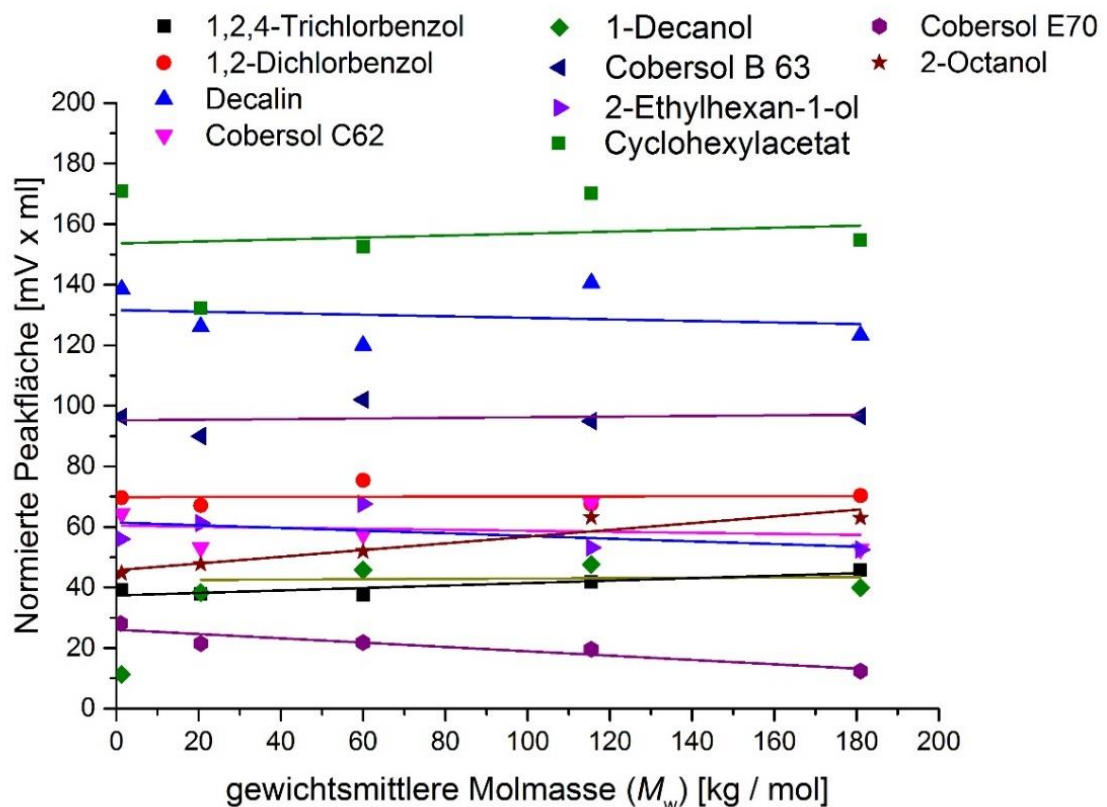
#### 4.1.2 Molmassenabhängigkeit des ELSD-Signals

Für die Verwendung eines Detektors in der SEC ist es notwendig, dass sein Signal nicht von der Molmasse des untersuchten Polymers, sondern nur von dessen Konzentration abhängt.

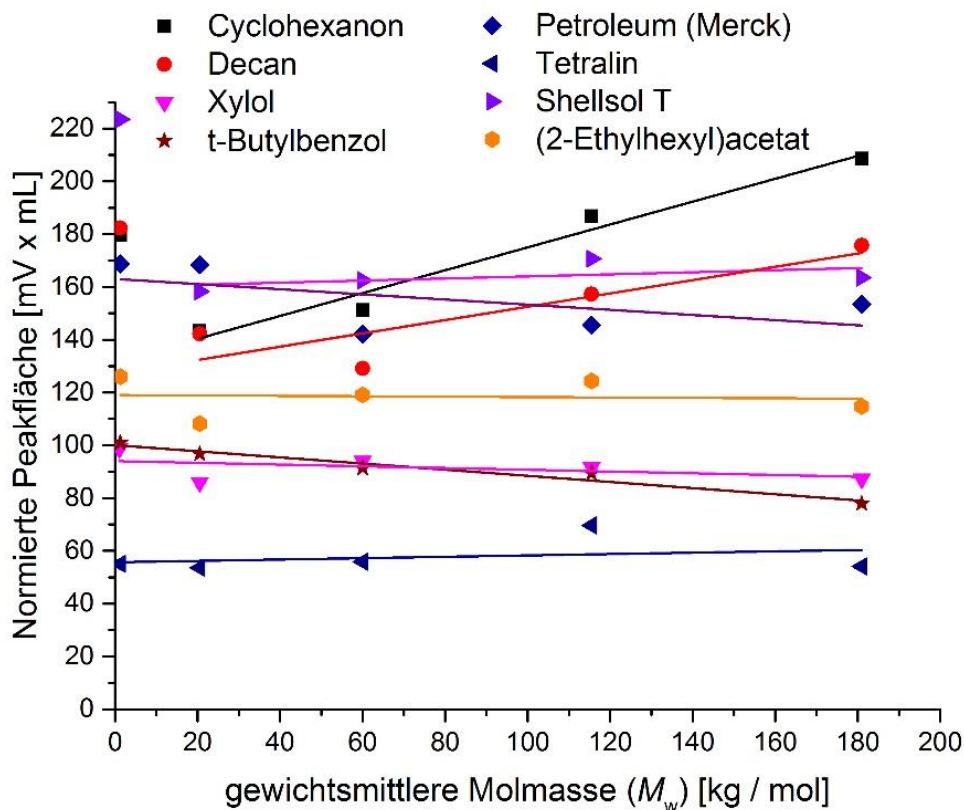
Die Abhängigkeit des Detektorsignals eines Verdampfungslichtstreuendetektors (ELSD) von der Molmasse der Analyten wurde in einer Reihe von potentiell als geeignet identifizierten Lösungsmitteln bestimmt. Dazu wurden hinsichtlich ihrer Molmasse eng verteilte und unverzweigte PE- und *it*-PP-Standards analysiert und die erhaltenen Peakflächen verglichen.

#### 4.1.2.1 Ergebnisse für HDPE

Die Abhängigkeit der erhaltenen Peakfläche von der gewichtsmittleren Molmasse bei einer ELSD-basierten Untersuchung von HDPE in 18 verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abbildung 20 und 21 dargestellt. In allen Fällen wurden zumindest über weite Bereiche, zumeist über den gesamten untersuchten Molmassenbereich, lineare Abhängigkeiten gefunden, die entsprechend eingezeichnet sind. Die angegebenen Peakflächen wurden auf eine Konzentration von 1 g Polymer / L Lösungsmittel normiert. Die für verschiedene Lösungsmittel erhaltenen Peakflächen unterscheiden sich erheblich. Mögliche Gründe dafür wurden bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert.



**Abbildung 20:** Erhaltene Peakflächen für HDPE-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in zehn verschiedenen Lösungsmitteln, Peakflächen normiert auf eine Konzentration von 1 g/L.



**Abbildung 21:** Erhaltene Peakflächen für HDPE-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in acht weiteren Lösungsmitteln, Peakflächen normiert auf eine Konzentration von 1 g/L.

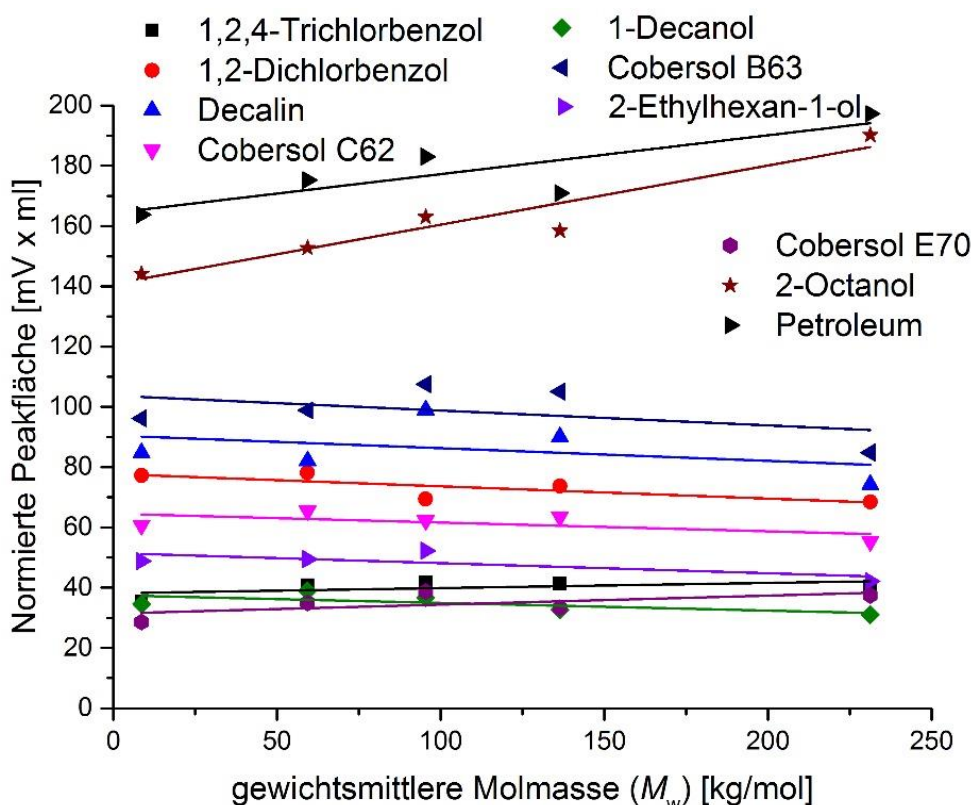
Betrachtet man die generellen Abhängigkeiten zwischen Molmasse und Peakfläche, lässt sich eine erstaunliche Anzahl an unterschiedlichen Fällen finden. Für einige Lösungsmittel, zum Beispiel Cobersol C62, hatte die Molmasse nahezu keinen Einfluss, während für andere, zum Beispiel 2-Octanol, der Einfluss der Molmasse recht ausgeprägt war. Auch wenn die Abhängigkeiten in den meisten Fällen über den gesamten untersuchten Molmassenbereich hinweg linear zu sein scheinen, wurden teils deutliche Streuungen der Werte beobachtet, zum Beispiel für Cyclohexylacetat. Darüber hinaus führte ein Anstieg der Molmasse, erneut in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, entweder zu einem Anstieg oder zu einem Abfall der Signalintensitäten. Offensichtliche Abhängigkeiten, wie zum Beispiel Korrelationen zwischen der thermodynamischen Qualität der Lösungsmittel oder ihrer Polarität und den beobachteten Trends, konnten nicht gefunden werden. Der Grund dafür ist vermutlich, dass die durchschnittliche Größe und die Verteilung der Größen der Polymer-Partikel, welche nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im ELSD entstehen, von mehreren Parametern des Polymers und des Lösungsmittels abhängen (vgl. Kapitel 2.3.2). Es zeigte sich deutlich, dass hier empirische Untersuchungen von Nöten



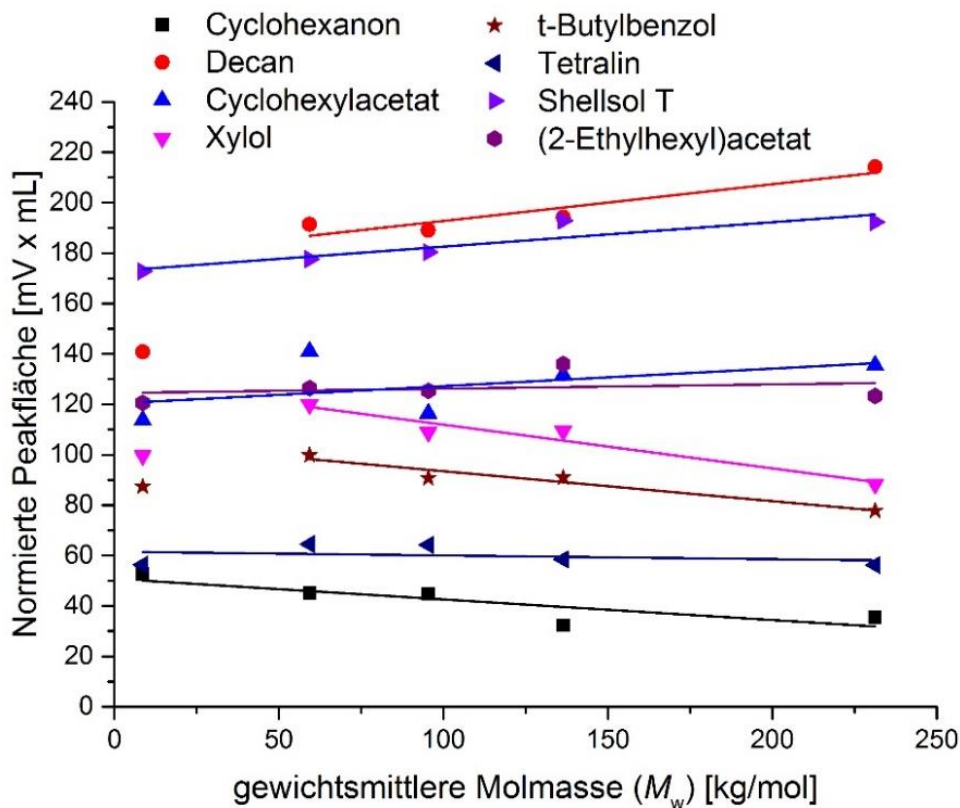
sind und dass hinsichtlich der Molmassenabhängigkeit des Detektorsignals keine Voraussagen auf Basis von Literaturwerten getroffen werden können. Aus praktischen Gründen sollte ein ideales Lösungsmittel keinen Einfluss der Molmasse des Analyten auf die Signalintensitäten zeigen. Diese Bedingung ist für HDPE in einigen der getesteten Lösungsmittel, die in weiteren Untersuchungen verwendet wurden, weitgehend erfüllt.

#### 4.1.2.2 Ergebnisse für *it*-PP

Die Abhängigkeit der Peakfläche von der gewichtsmittleren Molmasse bei einer ELSD-basierten Untersuchung von *it*-PP in 18 verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abbildung 22 und 23 dargestellt. Die angegebenen Peakflächen wurden bezüglich einer Konzentration von 1 g Polymer / L Lösungsmittel normiert. Die Größe der erhaltenen Peakflächen unterscheidet sich erneut deutlich. Ebenso wurden erneut zumindest über weite Bereiche (und zumeist über den gesamten untersuchten Molmassenbereich hinweg) lineare Abhängigkeiten gefunden, die entsprechend eingezeichnet sind.



**Abbildung 22:** Erhaltene Peakflächen für *it*-PP-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in zehn verschiedenen Lösungsmitteln, Peakflächen normiert auf eine Konzentration von 1 g/L.



**Abbildung 23:** Erhaltene Peakflächen für *it*-PP-Standards unterschiedlicher gewichtsmittlerer Molmasse in acht weiteren Lösungsmitteln, Peakflächen normiert auf eine Konzentration von 1 g/L.

Ähnlich wie bei HDPE konnte zumindest in einigen der untersuchten Lösungsmittel keine bzw. nur eine geringe Abhängigkeit der erhaltenen Signale von der mittleren Molmasse der Proben gefunden werden. Deutliche Abweichungen von den beobachteten linearen Trends fanden sich vor allem im niedermolekularen Bereich. Offenbar waren die gewählten Bedingungen nicht geeignet, um ein Verdampfen von Anteilen der Proben mit niedriger Molmasse in allen Lösungsmitteln vollständig zu verhindern.

#### 4.1.2.3 Vergleich der Ergebnisse

Die ermittelten Ergebnisse unterscheiden sich für die untersuchten Lösungsmittel erheblich in Bezug auf die erhaltenen Peakflächen wie auch in Bezug auf die Steigung der linearen Abhängigkeiten, wie sie in Abbildung 20 - 23 angedeutet sind. Diese Parameter sind in Tabelle 6 quantitativ wiedergegeben. Zur Orientierung bezüglich der Wirtschaftlichkeit der untersuchten Lösungsmittel sind zudem ungefähre Preise angegeben, soweit bekannt.

**Tabelle 6:** Überblick über die untersuchten Lösungsmittel mit den wichtigsten Ergebnissen sowie ungefähre Preise.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Steigung / (mV x mL / (kg/mol))</b>	<b>Peakfläche / (mV x mL)</b> berechnet für HDPE, <i>it</i> -PP mit 100 kg/mol	<b>Preis / (€/L)</b>
Cobersol B63	HDPE: 0,01037 <i>it</i> -PP: -0,04926	HDPE: 96 <i>it</i> -PP: 99	unb.
Cobersol C62	HDPE: -0,01692 <i>it</i> -PP: -0,02916	HDPE: 59 <i>it</i> -PP: 62	unb.
Cobersol E70	HDPE: -0,07144 <i>it</i> -PP: 0,02975	HDPE: 19 <i>it</i> -PP: 34	unb.
Cyclohexanon	HDPE: 0,43285 <i>it</i> -PP: -0,08168	HDPE: 175 <i>it</i> -PP: 43	43
Cyclohexylacetat	HDPE: 0,1136 <i>it</i> -PP: 0,06939	HDPE: 120 <i>it</i> -PP: 127	62
ODCB	HDPE: 0,00199 <i>it</i> -PP: -0,04074	HDPE: 70 <i>it</i> -PP: 71	50
Decalin	HDPE: -0,08891 <i>it</i> -PP: -0,04207	HDPE: 128 <i>it</i> -PP: 86	59
1-Decanol	HDPE: 0,00579 <i>it</i> -PP: -0,02548	HDPE: 43 <i>it</i> -PP: 35	21
2-Ethylhexan-1-ol	HDPE: -0,04427 <i>it</i> -PP: -0,03344	HDPE: 57 <i>it</i> -PP: 48	38
2-Ethylhexylacetat	HDPE: -0,00749 <i>it</i> -PP: 0,01695	HDPE: 118 <i>it</i> -PP: 126	38
n-Decan	HDPE : 0,25209 <i>it</i> -PP: 0,04012	HDPE: 152 <i>it</i> -PP: 192	70
2-Octanol	HDPE: 0,1109 <i>it</i> -PP: 0,19621	HDPE: 57 <i>it</i> -PP: 160	51
Petroleum	HDPE: -0,09749 <i>it</i> -PP: 0,12892	HDPE: 153 <i>it</i> -PP: 177	26
Shellsol T	HDPE: -0,07623 <i>it</i> -PP: 0,09692	HDPE: 170 <i>it</i> -PP: 183	10
t-Butylbenzol	HDPE: -0,11626 <i>it</i> -PP: -0,11862	HDPE: 88 <i>it</i> -PP: 93	58

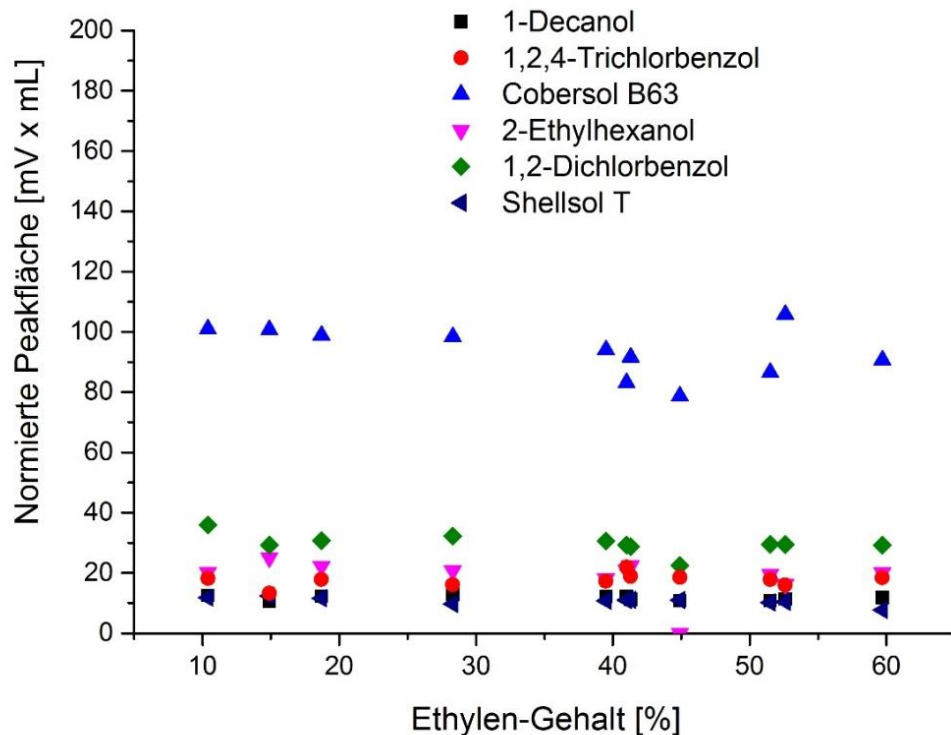


Tetralin	HDPE: 0,02592 <i>it</i> -PP: -0,01475	HDPE: 59 <i>it</i> -PP: 60	41
TCB	HDPE: 0,04067 <i>it</i> -PP: 0,01717	HDPE: 41 <i>it</i> -PP: 40	24
Xylol	HDPE: -0,03286 <i>it</i> -PP: -0,17342	HDPE: 91 <i>it</i> -PP: 112	61

Wie die Werte in Tabelle 6 verdeutlichen, wurden für HDPE und *it*-PP teils deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Zum Beispiel wurde für HDPE in Cobersol E70 ein abfallender Trend der Peakflächen mit zunehmender Molmasse ermittelt. Im gleichen Lösungsmittel war für *it*-PP hingegen eine leichte Zunahme der Peakflächen mit zunehmender Molmasse zu verzeichnen. Wie sich solche Unterschiede, wie auch Unterschiede bezüglich der erhaltenen Peakflächen allgemein, auf die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der beiden Analyten HDPE und *it*-PP zurückführen lassen, wurde bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert. Die Unterschiede sind tendenziell problematisch bezüglich Untersuchungen an Copolymeren. Inwieweit sich dies bei der Untersuchung realer Proben bestätigen lässt, wurde in Kapitel 4.1.3 überprüft.

#### 4.1.3 Abhängigkeit des ELSD-Signal von der chemischen Zusammensetzung

Die Frage nach einem möglichen Einfluss der chemischen Zusammensetzung von EP-Copolymerproben auf die erhaltenen Peakflächen bei ELSD-Untersuchungen war insbesondere vor dem Hintergrund der diesbezüglich sehr unterschiedlichen Ergebnisse für HDPE und *it*-PP interessant. Um genauer zu untersuchen, ob es solche Abhängigkeiten gibt, wurden EP-Copolymerproben mit unterschiedlichen Ethylgehalten, die sich durch sehr unterschiedliche und allgemein breite Molmassenverteilungen auszeichneten (vgl. Tabelle 2), untersucht. Dabei wurden solche Lösungsmittel verwendet, die eine geringe Abhängigkeit der erhaltenen Peakflächen von der Molmasse der Analyten zeigten. Für die Untersuchungen wurden 1-Decanol und 2-Ethylhexanol als polare Lösungsmittel, Cobersol B63 und Shellsol T als unpolare Lösungsmittel und TCB und ODCB als Referenz ausgewählt. Erneut wurden die jeweils erhaltenen Peakflächen verglichen, die wieder bezüglich einer Konzentration von 1 g/L normiert und dann hier gegen den Ethylgehalt der Proben aufgetragen wurden (Abbildung 24).



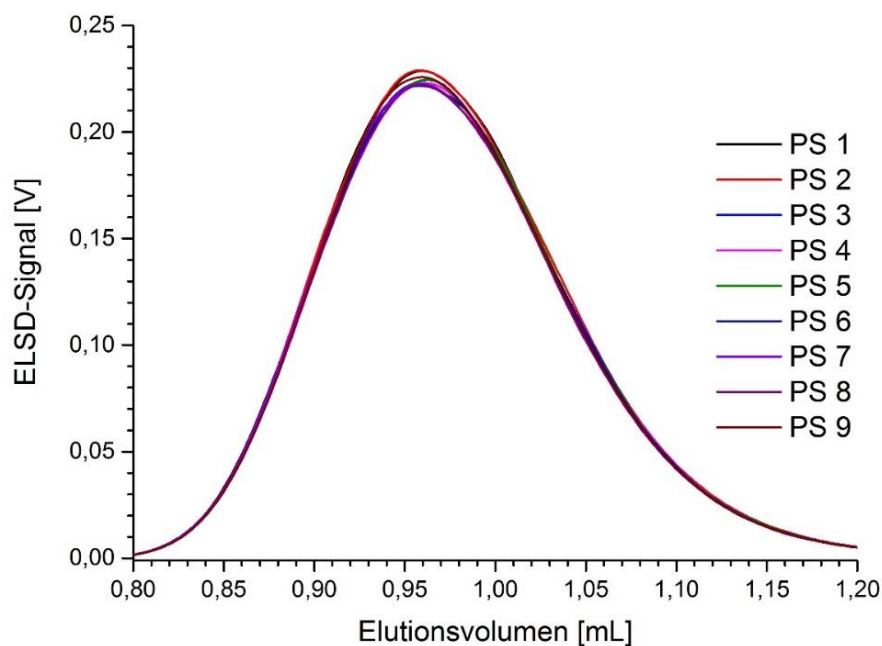
**Abbildung 24:** Erhaltene Peakflächen für EP-Copolymere mit unterschiedlichen Ethylengehalten in sechs verschiedenen Lösungsmitteln, Peakflächen normiert auf eine Konzentration von 1 g/L.

Wie in Abbildung 24 zu erkennen ist, unterschieden sich die mit den untersuchten Lösungsmitteln erhaltenen Signalintensitäten nur geringfügig in Abhängigkeit vom Ethylengehalt. Aus den erzielten Ergebnissen wurde geschlossen, dass der Ethylengehalt von EP-Copolymeren generell keinen entscheidenden Einfluss auf die Signalintensität hat. Zumindest, wenn sich diese für die Homopolymeren, also HDPE und *it*-PP, nicht allzu deutlich unterscheidet.

Bei den Untersuchungen zeigten sich jedoch auch teils merkbliche Unterschiede zwischen den Peakflächen, die für die Copolymere erhalten wurden, und denjenigen, die für die Homopolymeren erhalten wurden. Zum Beispiel wurde für ODCB eine normierte Peakfläche von etwa 70 mV x mL bei Untersuchungen der Homopolymeren erhalten, während für EP-Copolymere die erhaltenen Werte eher im Bereich von 30 mV x mL lagen. Diese Unterschiede lassen sich wahrscheinlich vor allem auf unterschiedliche Kristallinitätsgrade zurückführen (vgl. Kapitel 2.3.2). So sind EP-Copolymere im Allgemeinen amorph, wohingegen die Homopolymeren (HDPE, *it*-PP) teilkristallin sind. Es liegt nahe, dass die Partikelbildung, die im Rahmen des Detektionsprozesses des ELSD stattfindet, durch die Teilkristallinität entscheidend begünstigt wird.

#### 4.1.4 Beobachtungen zur Reproduzierbarkeit

Trotz präziser Arbeit bei der Vorbereitung der Polymerlösungen ergaben sich teils gewisse Schwankungen bei den erhaltenen Werten. Des Weiteren ergaben sich teils deutliche Abweichungen von den (insbesondere bei den Untersuchungen mit HDPE und *it*-PP) vermuteten linearen Trends. Als mögliche Ursache wurden hier zunächst Verschmutzungen des ELSD in Betracht gezogen. Eine sorgfältige Wartung und Reinigung des Geräts änderte jedoch nichts an den genannten Phänomenen. Als weitere Ursache wurden daher Schwankungen der injizierten Probenmenge erwogen. Der in das SEC-System integrierte Injektor wurde deshalb ebenfalls kontrolliert und getestet. Dazu wurden 20 mL Polymerlösung (PS in TCB) auf neun Probenfläschchen aufgeteilt (um neun völlig gleich konzentrierte Proben zu erhalten) und injiziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 dargestellt.



**Abbildung 25:** Ergebnis von Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Injektion des bei den Untersuchungen eingesetzten HT-SEC-Analysesystems (PL GPC 210) mit PS ( $M_w$  65 kg/mol). Injiziert wurden neun Proben gleicher Konzentration. Die erhaltenen Peaks sind nahezu deckungsgleich. Die Reproduzierbarkeit der Injektionen ist damit gut.

Die Reproduzierbarkeit dieser Messungen war völlig im Rahmen der Erwartungen und kann als gut bezeichnet werden. Trotzdem wurden bei allen anderen Untersuchungen gewisse Schwankungen der Ergebnisse beobachtet, und die beste Reproduzierbarkeit wurde im Allgemeinen mit TCB als mobiler Phase erzielt. Möglicherweise ist dies darauf

zurückzuführen, dass das Injektionssystem des verwendeten HT-SEC-Analysesystems auf TCB als Lösungsmittel ausgelegt ist. Dies betrifft insbesondere Dichtungen im System, die gegebenenfalls ein variierendes Quellverhalten abhängig vom Lösungsmittel gezeigt haben könnten. Ansonsten unterschieden sich die anderen verwendeten Lösungsmittel von TCB vor allem bezüglich ihrer Viskosität, was ebenfalls Einfluss auf die Dosierung gehabt haben könnte. Ob diese möglichen Einflüsse eine Rolle spielten, ließ sich nicht abschließend klären. Darüber hinaus ist auch der Detektionsprozess in einem ELSD derart komplex (vgl. Kapitel 2.3.2), dass nicht völlig ausgeschlossen werden kann, dass die beobachteten Schwankungen mit diesem in Zusammenhang stehen. So könnten auch sehr geringe, ansonsten unauffällige Variationen der Umgebungsbedingungen die Reproduzierbarkeit der Messungen durch eine Beeinflussung des Detektionsprozesses verringert haben. Ebenso könnten nicht optimierte Betriebsparameter einen Einfluss gehabt haben.

Letztlich lagen die beobachteten Schwankungen in einem akzeptablen Bereich. Im Hinblick auf eine Anwendung in der Routineanalytik sollten jedoch noch Optimierungen durchgeführt werden.

#### 4.1.5 Fazit

Es konnte für eine große Gruppe von Lösungsmitteln experimentell die Löslichkeit von HDPE und *it*-PP als wichtigsten Vertretern der Polyolefine untersucht und dadurch die Zahl der für HDPE und *it*-PP bekannten Lösungsmittel beträchtlich erhöht werden. Die Untersuchungen zeigen interessante Korrelationen mit anderen Parametern, die als Indikator für die Löslichkeit eines Polymers gelten können ( $\theta$ -Temperatur, Mark-Houwink-Koeffizient  $\alpha$ ). Des Weiteren zeigen sie, dass nicht nur, wie eigentlich zu vermuten wäre, weitgehend unpolare Substanzen als Lösungsmittel für HDPE und *it*-PP geeignet sind. Auch erstaunlich viele relativ polare Lösungsmittel (Alkohole, Ester, Ketone) können zu diesem Zweck offenbar effektiv eingesetzt werden.

Es wurden weitere Untersuchungen zur Abhängigkeit des Signals eines Verdampfungslichtstreuendetektors (ELSD) von der mittleren Molmasse von HDPE- und *it*-PP-Proben unter Verwendung einer Auswahl der zuvor klassifizierten Lösungsmittel durchgeführt. Dabei zeigten sich teils deutliche Einflüsse der Molmasse auf die Signalintensitäten sowie unterschiedlichste Abhängigkeiten zwischen Signalintensitäten und Molmassen. Dennoch konnten einige Lösungsmittel identifiziert werden, bei deren Verwendung nur eine sehr geringe Abhängigkeit zwischen Molmasse und Detektorsignal auftrat. Diese erschienen somit als geeignete Kandidaten für einen Ersatz von TCB als Lösungsmittel für die HT-SEC.

Bei Untersuchungen dieser Lösungsmittel hinsichtlich einer möglichen Abhängigkeit der Detektorsignale von der chemischen Zusammensetzung von EP-Copolymeren konnte keine solche Abhängigkeit beobachtet werden. Jedoch zeigten sich teils deutliche Unterschiede bezüglich der erhaltenen Signalintensitäten beim Vergleich von Homopolymeren (HDPE und *it*-PP) mit Copolymeren. Dieser Einfluss ist eher ungünstig hinsichtlich der allgemeinen Anwendbarkeit der alternativen Lösungsmittel in der Routineanalytik. Ebenso zeigten sich im Laufe der Untersuchungen immer wieder leichte Variationen der Signalintensitäten, deren Ursache sich nicht eindeutig klären ließ. Diese Variationen waren zwar akzeptabel im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen, hinsichtlich einer routinemäßigen Verwendung alternativer Lösungsmittel für HT-SEC-Untersuchungen sind jedoch weitere Optimierungen anzuraten. Nach Abwägung aller Ergebnisse erscheinen Aliphatenmischungen bisher als beste alternative Lösungsmittel für HT-SEC-Untersuchungen.

## 4.2 HT-AF4-Untersuchungen

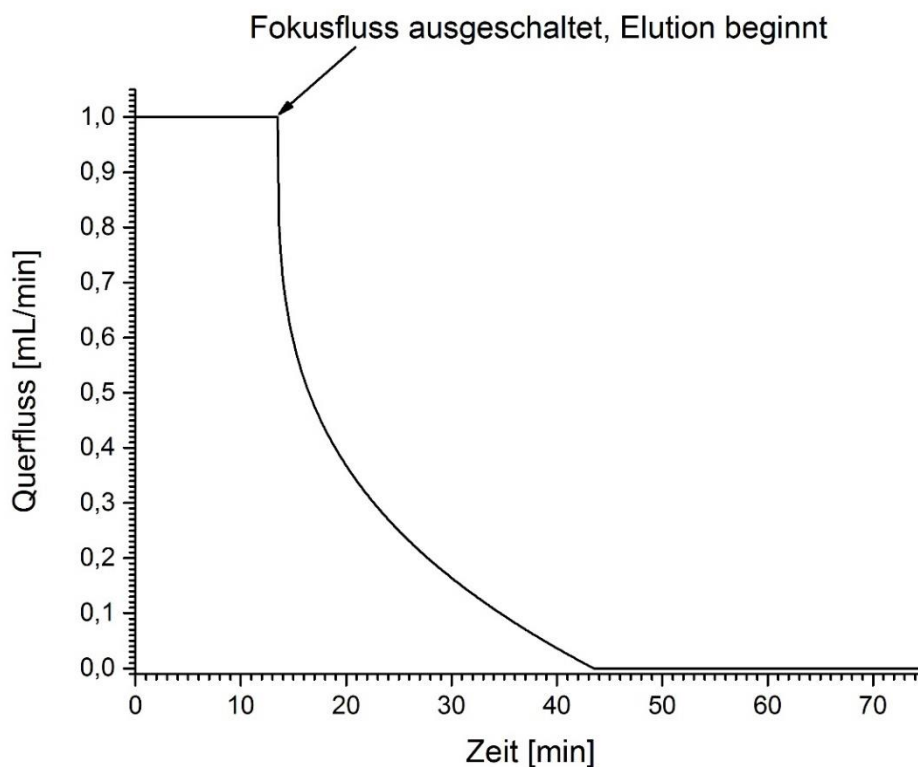
Bei den Untersuchungen mit der HT-AF4 stand zunächst die grundlegende Charakterisierung von Hochtemperatur-Membranen der zweiten Generation (SGHT-Membranen) im Vordergrund. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden mehrere Effekte gefunden, die entweder überhaupt nicht oder nicht in der gefundenen Ausprägung erwartet wurden. Bei Untersuchungen mit Membranen der ersten Generation zeigten sich diese nicht bzw. nur in schwächerer Form. Folglich erweiterte sich der experimentelle Ansatz um Untersuchungen zu den Ursachen für die beobachteten Phänomene und die Entwicklung von Strategien, wie mit den Phänomenen in zukünftigen Untersuchungen umgegangen werden kann. Abschließend wurden auch Realproben von Kooperationspartnern aus der Industrie untersucht, um die gewonnenen Erkenntnisse unter realistischeren Bedingungen zu erproben und die Vorteile aber auch die Eigenheiten der HT-AF4-Methode noch einmal gezielt aufzuzeigen.

### 4.2.1 Untersuchungen zur Routinetauglichkeit der HT-AF4

Hinsichtlich der Routinetauglichkeit der HT-AF4-Methode unter Verwendung von SGHT-Membranen wurden die Stabilität der Membranen, ihre Retentionskapazität und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht.

#### 4.2.1.1 Stabilität von SGHT-Membranen

Zunächst stand die Prüfung der Stabilität von SGHT-Membranen im Vordergrund. Dabei ging es zum einen um die Langzeitstabilität und zum anderen um das Verhalten unter Extrembedingungen. Die Intaktheit der Membran wurde jeweils mit einem PS-Standard ( $M_w$  200 kg/mol) in einer Konzentration von ca. 5 g/L überprüft. Dabei wurde das in Abbildung 26 dargestellte Flussprogramm verwendet, das einen ungewöhnlich langen Fokusfluss verwendet. Bei einem Defekt der Membran ist die Proben-Wiederfindung bei Verwendung dieses Programms sehr deutlich verringert.



**Abbildung 26:** Flussprogramm, das bei Untersuchungen zur Intaktheit der Membran und zur Retention von Standards unterschiedlicher Molmasse verwendet wurde.

Das Langzeitverhalten der Membranen wurde über den gesamten Zeitraum der Arbeit überwacht und deren Intaktheit wie beschrieben regelmäßig überprüft. Die im Laufe der Arbeit eingesetzten SGHT-Membranen überstanden etwa zehn Abkühl- und Aufheizvorgänge defektlos. Untersuchungen zur Retentionskapazität der Membranen, wie sie im folgenden Kapitel geschildert werden, zeigten dabei, dass sich auch das generelle Retentionsverhalten nur geringfügig änderte.

Die Stabilität der Membranen unter Extrembedingungen wurde anhand zweier Szenarien geprüft, die auch unter realen Bedingungen auftreten können. Das erste Szenario war ein

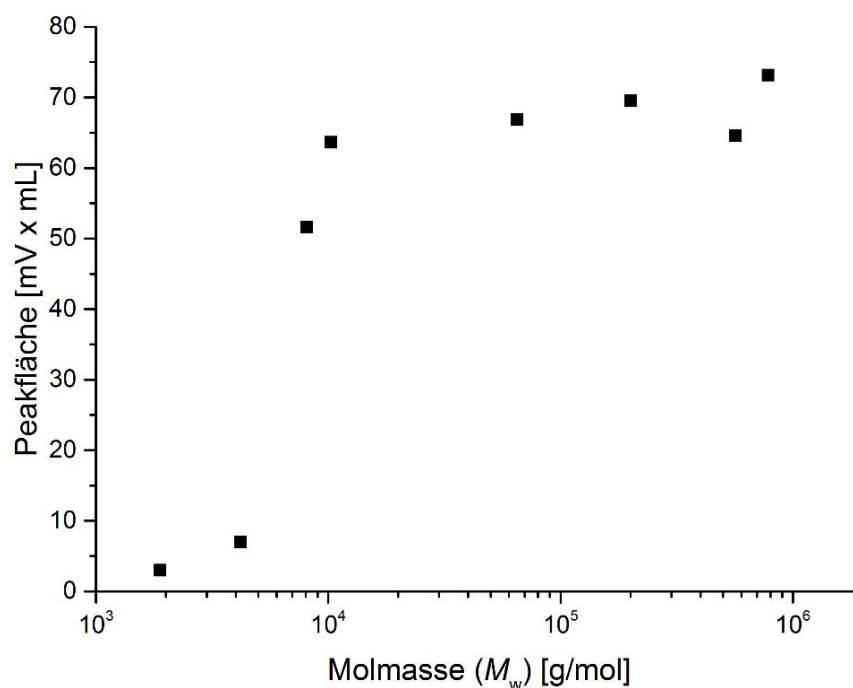
Ausfall der Heizung des Ofens, in dem der AF4-Kanal positioniert wird. Dies könnte zum Beispiel auf Grund eines Stromausfalls auftreten. Für das Szenario wurde der Ofen für einige Stunden stromlos geschaltet und so passiv abkühlen gelassen. Nach erneutem kontrolliertem Aufheizen des Ofens konnte keine Beeinträchtigungen der Retention des untersuchten Standards festgestellt werden. Das zweite Szenario, das getestet wurde, war ein Öffnen des Ofens im laufenden Betrieb für einige Minuten. Unter realen Bedingungen ist es möglich, dass dieser Vorgang im Rahmen einer Notfallwartung, zum Beispiel wenn unkontrollierter Lösungsmittelaustritt festgestellt wird, notwendig ist. Bei diesem Szenario versagte die eingesetzte Membran.

Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass SGHT-Membranen eine massiv höhere Stabilität zeigen als Membranen erster Generation. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass Temperaturänderungen kontrolliert und langsam durchgeführt werden. Plötzliche starke Temperaturänderungen (wie sie beim Öffnen des Ofens auftreten können) werden dagegen nicht toleriert. Es ist in Anbetracht der Ergebnisse davon auszugehen, dass mit SGHT-Membranen problemlos Einsatzzeiten von etwa einem Jahr erreicht werden können. Dies entspricht der typischen Einsatzzeit von HT-SEC-Säulen und qualifiziert die HT-AF4 somit in dieser Hinsicht vollkommen für den Routineeinsatz.

#### 4.2.1.2 Retentionskapazität von SGHT-Membranen

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 kurz erläutert, kommt es während AF4-Trennungen zu einem Teilverlust von Probenmaterial, das ein bestimmtes hydrodynamisches Volumen (Molmasse) unterschreitet. Ohne das Trennprinzip noch einmal detailliert zu erläutern, verlässt einen AF4-Trennkanal beständig Lösungsmittel durch eine semipermeable Membran. Unterschreiten Moleküle ein bestimmtes hydrodynamisches Volumen, können sie ebenfalls die Poren dieser Membran passieren und erreichen damit nicht mehr die Detektoren, sind also aus analytischer Sicht „verloren“. Ab welcher Molmasse diese Verluste nicht mehr auftreten, ist ein wichtiger Kennparameter für die Güte einer Membran, da dieser Wert Einfluss auf die effektive Anwendbarkeit der Trennmethode AF4 hat. Im Kontext dieses Kapitels werden Moleküle, die die Membran während einer Trennung nicht passieren und somit detektiert werden können, als retentiert bezeichnet. Analog wird von der Retentionskapazität der Membran gesprochen. In diesem Zusammenhang kann in teilweise und vollständig retentiert Proben unterschieden werden. Für die praktische Anwendung ist insbesondere interessant, ab wann eine vollständige Retention zu erwarten ist, d.h. oberhalb welcher Molmasse sichergestellt ist, dass die gemessenen durchschnittlichen Molmassen nicht durch den Verlust kleinerer Moleküle beeinflusst werden.

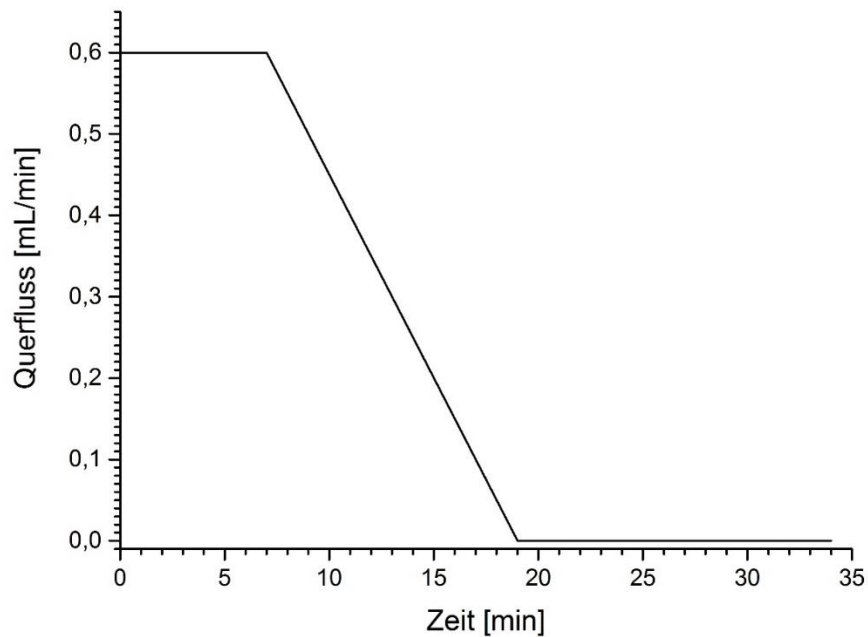
Erste Untersuchungen zur Retention wurden auf Grund der guten Verfügbarkeit eng verteilter Standards und der guten Löslichkeit im Laufmittel TCB mit PS-Standards durchgeführt. Auch bei früheren Untersuchungen zur Retentionskapazität von HT-AF4-Membranen wurden PS-Standards eingesetzt. Die damaligen Untersuchungen wurden jedoch bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran (THF) durchgeführt, um einen Vergleich mit typischen Normaltemperatur-AF4-Membranen zu ermöglichen. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen lag der Fokus hingegen mehr auf der Retention unter realen Versuchsbedingungen. Daher wurden die Untersuchungen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 150 °C durchgeführt und das typische Hochtemperaturlösungsmittel 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) verwendet.



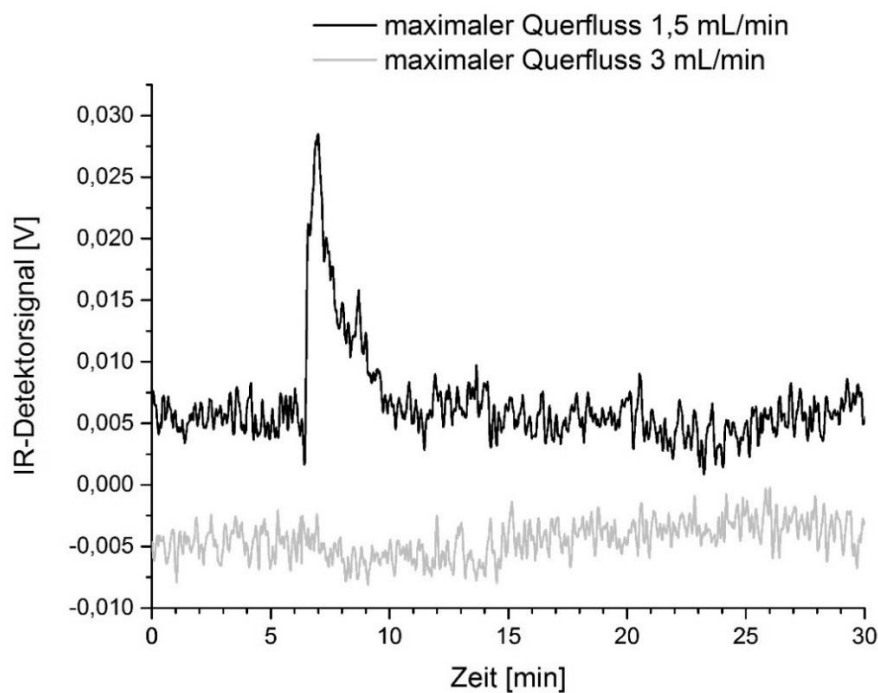
**Abbildung 27:** Peakflächen, die bei einer Analyse von eng verteilten PS-Standards unterschiedlicher Molmasse erhalten wurden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde zunächst festgestellt, dass bei der Analyse von PS-Standards in einer Konzentration von 2 g/L mit dem IR-Detektor (Konzentrationsdetektor) etwa gleiche Peakflächen ab einer Peakmolmasse von ca. 10 kg/mol erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt. Das bei den Untersuchungen verwendete Flussprogramm zeigt Abbildung 28. Gleiche Peakflächen deuten zunächst auf gleiche Mengen an retentiertem Polymer hin. Daher wurde zunächst geschlussfolgert, dass die untersuchte Membran unter den gewählten Versuchsbedingungen (Laufmittel TCB, Untersuchungstemperatur 150 °C) PS-Moleküle ab einer Molmasse von etwa 10 kg/mol vollständig retentiert.





**Abbildung 28:** Flussprogramm, das bei ersten Untersuchungen mit PS-Standards verwendet wurde.



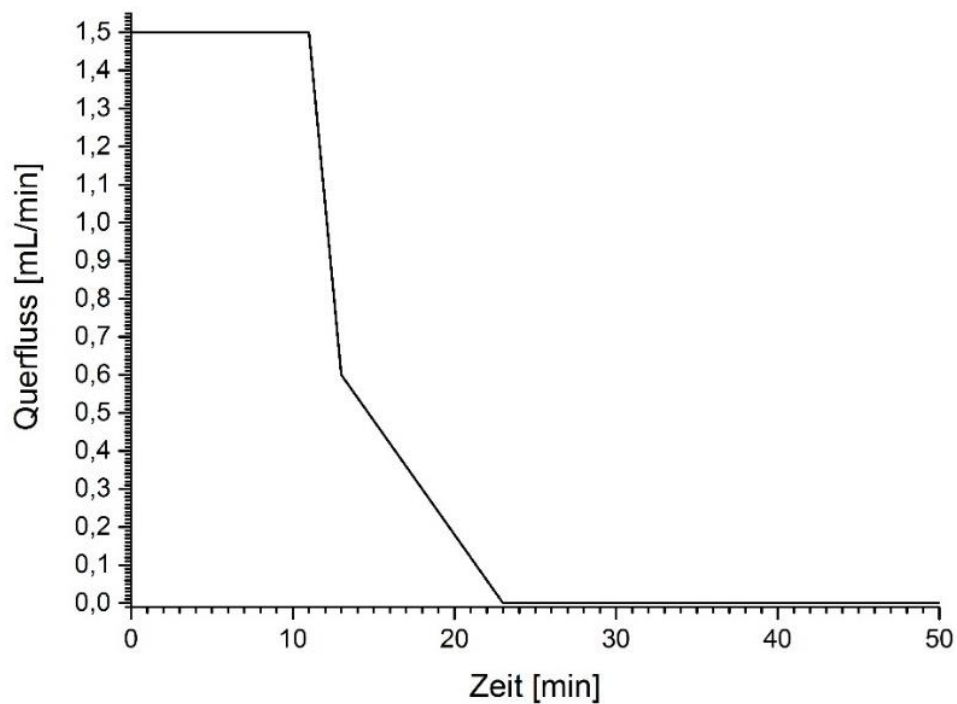
**Abbildung 29:** Ergebnisse einer Untersuchung eines PS-Standards ( $M_w$  30 kg/mol,  $\bar{D}$  1,06) mit unterschiedlichen maximalen Querflüssen.

Bei weiteren Untersuchungen zeigte sich jedoch sehr schnell, dass die Retentionskapazität der Membran vom verwendeten Flussprogramm abhängt, insbesondere vom verwendeten maximalen Querfluss, wie Abbildung 29 verdeutlicht. Dies ist damit zu begründen, dass

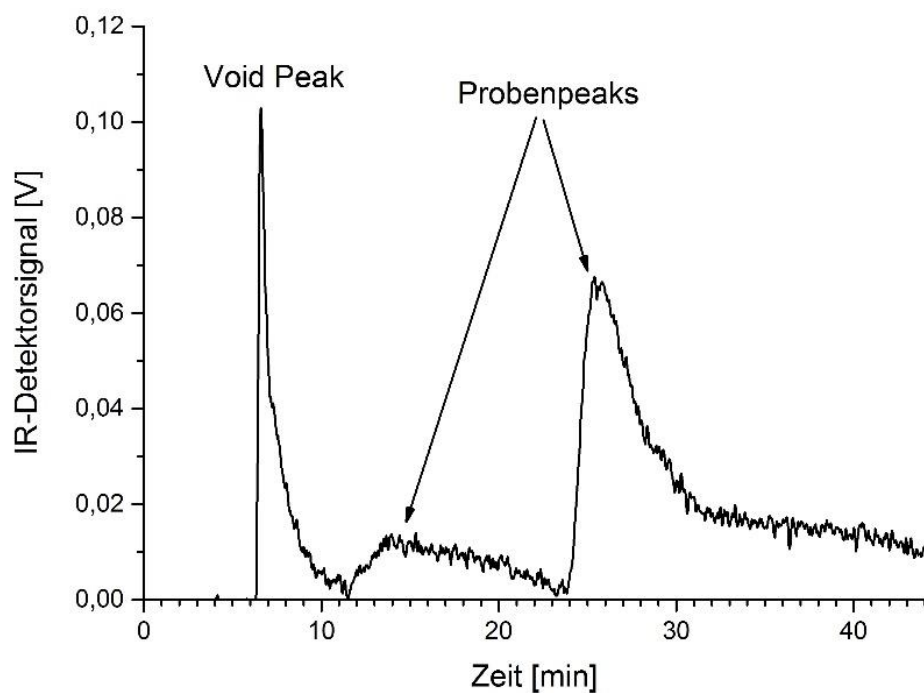
Polymermoleküle in Lösung nicht als starre Kugeln sondern als verformbares Knäuel vorliegen. Unter Einwirkung des Querflusses können die Polymermoleküle damit auch Poren in der Membran passieren, die kleiner als der Durchmesser der Moleküle in ihrer typischen Zufallsknäuel-Konformation sind. Die Retentionskapazität einer HT-AF4-Membran für Polymermoleküle kann somit immer nur für ein festgelegtes Flussprogramm bzw. einen festgelegten Querfluss experimentell bestimmt werden. Eine gewisse Abweichung unter anderen experimentellen Bedingungen ist dabei nicht auszuschließen.

Neben der Abhängigkeit der Ergebnisse vom Flussprogramm erwies es sich als problematisch, dass PS-Standards nur mit relativ geringer Empfindlichkeit durch den IR-Detektor detektiert werden können. Das aus der geringen Empfindlichkeit resultierende geringe Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) wirkte sich negativ auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus. Da der verwendete IR-Detektor auf die Detektion aliphatischer C-H-Bindungen eingestellt ist, sind Phenylringe, die bedeutend zur Masse eines PS-Moleküls beitragen, für den Detektor unsichtbar. Entsprechend geringer ist die Empfindlichkeit des Detektors für PS gegenüber der Empfindlichkeit für Polyolefine. Hydriertes PS (Polyvinylcyclohexan) würde hier eine interessante Alternative darstellen, jedoch sind Molekulargewichtsstandards aus diesem Material kommerziell nicht verfügbar. Die Verwendung eines Brechungsindex-Detektors wurde ebenfalls erwogen, dieser lieferte unter den gewählten Bedingungen jedoch ein noch geringeres SNR als der letztlich verwendete IR-Detektor.

Die geschilderten Erkenntnisse führten dazu, dass der Ansatz zur Bestimmung der Retentionskapazität der Membran grundlegend verändert wurde. Da mit PE-Standards ein deutlich besseres SNR erzielt werden kann als mit PS-Standards, wurden PE-Standards für weitere Untersuchungen zur Retentionskapazität von HT-AF4-Membranen eingesetzt. Dabei wurde bewusst in Kauf genommen, dass PE-Standards im Vergleich zu PS-Standards eine etwas breitere Molmassenverteilung aufweisen. Dieser Schritt wurde durch die Überlegung gestützt, dass hauptsächlich PE- und PP-Proben mit der HT-AF4 untersucht werden sollen, wobei PP-Standards generell nur mit deutlich breiterer Molmassenverteilung verfügbar sind. PE-Standards erschienen somit als am besten geeignet für die Untersuchungen. Erste Untersuchungen mit PE-Standards wurden mit dem in Abbildung 30 gezeigten Flussprogramm durchgeführt. Dabei wurde in einem qualitativen Ansatz zunächst bestimmt, ob bei der Analyse von Standards unterschiedlicher Molmasse überhaupt Probenmaterial die Detektoren erreicht. Die erhaltenen Elutionsprofile zeichneten sich durch ausgeprägte Void Peaks und (insbesondere bei höhermolekularen Proben) das Auftreten von zwei deutlich getrennten Probenpeaks aus. Der zweite Probenpeak trat dabei jeweils erst nach Abschalten des Querflusses auf. Dies zeigt Abbildung 31.



**Abbildung 30:** Flussprogramm, das bei Untersuchungen zur Retentionskapazität von SGHT-Membranen mit PE-Standards zunächst verwendet wurde.



**Abbildung 31:** Elutionsprofil eines PE-Standards ( $M_p$  60 kg/mol). Der Querfluss wurde nach 24 Minuten Elutionszeit abgeschaltet.

Zunächst wurde die Vermutung aufgestellt, dass der jeweils zweite Probenpeak auf die Bildung von Aggregaten zurückzuführen ist. Bereits aus früheren Untersuchungen ist

bekannt, dass bei AF4-Trennungen lokal Konzentrationen auftreten können, die oberhalb der kritischen Konzentration von Polymerlösungen liegen [16]. Je enger eine Probe verteilt ist und je höhere Querflüsse gewählt werden, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass die kritische Konzentration überschritten wird und die Polymerketten lokal in so hoher Konzentration vorliegen, dass sie miteinander verschlaufen. Durch Verschlaufungen bilden sich Aggregate deutlich höherer Molmasse, als sie die in der ursprünglichen Probe enthaltenen Moleküle zeigen. Diese Aggregate trennen sich in aller Regel während der AF4-Trennung nicht wieder in die einzelnen Polymerketten, aus denen sie aufgebaut sind. Sie verhalten sich entsprechend wie ein Molekül, dessen Molmasse der Summe der Molmassen aller im Aggregat enthaltenen Polymerketten entspricht. Bei späteren Untersuchungen konnte die Hypothese widerlegt werden, dass die beobachteten Signalförmungen auf Aggregate zurückzuführen sind. Stattdessen konnte gezeigt werden, dass sie offenbar durch einen nicht verstandenen Defekt der eingesetzten Membran ausgelöst wurden, da andere Membranen ein deutlich anderes (und für verschiedene Membranen reproduzierbares) Retentionsverhalten zeigten. Die Untersuchungen dazu werden in Kapitel 4.2.1.3 näher erläutert.

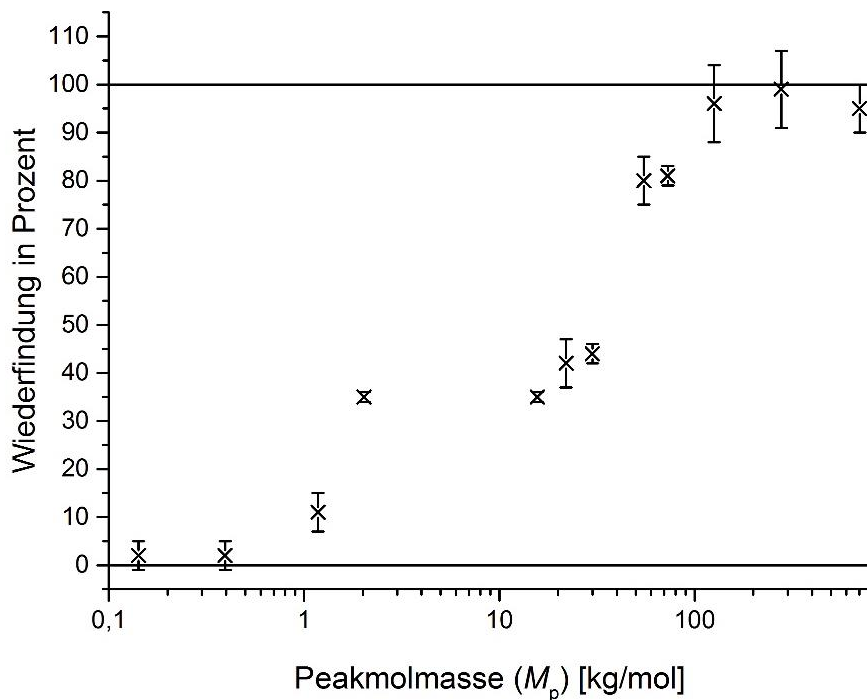
Die Annahme, dass bei den ersten Untersuchungen zur Retentionskapazität der Membranen Aggregatbildung aufgetreten sein könnte, nahm jedoch Einfluss auf die gewählten Untersuchungsbedingungen. So wurde das Flussprogramm, das bei den Untersuchungen eingesetzt wurde, geändert, um das Risiko der Bildung von Aggregaten zu mindern. Das für die im Folgenden geschilderten Untersuchungen zur Retentionskapazität der Membranen eingesetzte Flussprogramm ist in Abbildung 26 dargestellt. Hinter diesem Flussprogramm standen folgende Überlegungen: Ein hoher Anfangsquerfluss führt insbesondere bei der Verwendung von Standards hoher Molmasse potentiell zu lokalen Konzentrationen oberhalb der kritischen Konzentration und damit zur Bildung von Aggregaten. Demgegenüber ist bei einem moderateren Querfluss, wie bereits gezeigt, allgemein mit geringeren Verlusten zu rechnen, da zum Beispiel Moleküle weniger stark verformt werden und allgemein eine geringere Kraft auf die Moleküle wirkt. Es ist dann möglich, dass Standards, für die kein massenabhängiger Verlust angenommen wird, trotzdem teilweise die Membran passieren, dies aber in einem so geringen Maße tun, dass es nicht zu detektieren ist. Daher wurde als Kompromiss beschlossen, einen moderaten Querfluss zu wählen, aber gleichzeitig eine Fokuszeit von 12,5 Minuten zu verwenden, was deutlich über dem normalen Maß von etwa 3 - 5 Minuten liegt. Der moderate Querfluss vermindert das Risiko einer Aggregatbildung. Durch die hohe Fokuszeit wird gleichzeitig gewährleistet, dass Moleküle welche die Membran passieren können, dies in so großer Menge tun, dass ein deutlicher Unterschied zwischen Standards, bei denen keine Verluste auftreten, und Standards, bei denen Verluste auftreten, feststellbar ist.

Nicht nur das Flussprogramm, auch der Ansatz zum Nachweis von Analytverlusten wurde verfeinert. So wurden die Standards nun zunächst ohne ein Flussprogramm injiziert, sodass sie vollständig aus dem System eluierten und somit vollständig detektiert werden konnten. Die dabei erhaltenen Peakflächen wurden als Erwartungswert bei vollständiger Retention definiert. Diese Erwartungswerte wurden mit den erhaltenen Peakflächen bei Verwendung des Flussprogramms in Abbildung 26 verglichen und daraus die relativen Wiederfindungen bestimmt. Ein Vergleich der Erwartungswerte zeigte, dass diese mit steigender Molmasse abnehmen, sodass ein direkter Vergleich von Peakflächen zur Annahme niedrigerer Verluste führt. Die unterschiedlichen Erwartungswerte sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei gleicher Polymerkonzentration (Gewicht Polymer pro Volumen Lösungsmittel) die Zahl an Molekülen pro Volumen Lösungsmittel mit steigender Molmasse abnimmt. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden jeweils gleiche Konzentrationen im Sinne von Gewicht Polymer pro Volumen Lösungsmittel verwendet (2 g/L).

Aus der Bestimmung relativer Wiederfindungen ergab sich als weiterer Vorteil die Möglichkeit, auch molmassenunabhängige Verluste zu detektieren, soweit vorhanden, da in früheren Untersuchungen solche Verluste auftraten [16]. Um die Ergebnisse statistisch abzusichern, wurden vier unabhängige Untersuchungen (jeweils vier Injektionen mit und ohne Querfluss für jeden Standard) durchgeführt, die erhaltenen Werte gemittelt und zugehörige relative Standardabweichungen (*Relative Standard Deviations, RSD*) berechnet. Die Fehler  $F$  der erhaltenen Wiederfindungen ergaben sich dann nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung gemäß Gleichung (22).

$$F = \sqrt{\left(\frac{RSD_{\text{mit Querfluss}}}{\text{Mittelwert}_{\text{ohne Querfluss}}}\right)^2 + \left(\frac{\text{Mittelwert}_{\text{mit Querfluss}} \times RSD_{\text{ohne Querfluss}}}{(\text{Mittelwert}_{\text{ohne Querfluss}})^2}\right)^2} \quad (22)$$

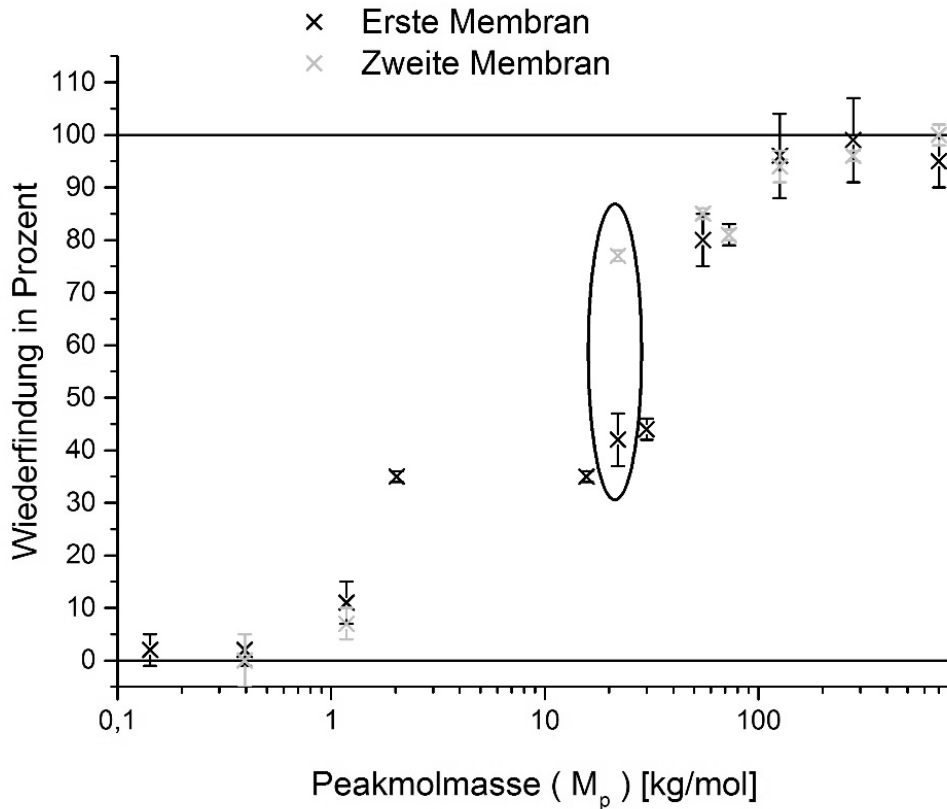
Die so erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen mit dem in Abbildung 26 dargestellten Flussprogramm sind in Abbildung 32 dargestellt. Wie deutlich zu erkennen ist, konnte gezeigt werden, dass unter den gewählten Bedingungen ab einer Molmasse (für PE) von ca. 100 kg/mol keine molmassenabhängigen Verluste mehr auftreten. Molmassenunabhängige Analyt-Verluste konnten (im Rahmen der Fehler) nicht nachgewiesen werden. Dies stellt eine deutliche Verbesserung gegenüber Membranen der ersten Generation dar, bei denen (auf Basis der Mark-Houwink-Gleichung) umgerechnet Verlustgrenzen von 165 kg/mol bzw. 346 kg/mol für PE in TCB bei 150 °C bestimmt wurden (Originalwerte: 310 kg/mol bzw. 659 kg/mol für PS in THF bei 25 °C) [16].



**Abbildung 32:** Wiederfindungen die für PE-Standards unterschiedlicher Molmasse ermittelt wurden. Die Werte sind Mittelwerte aus vier unabhängigen Messungen.

Die Untersuchungen zur Wiederfindung wurden in reduzierter Form mit einer zweiten Membran wiederholt, um zu überprüfen, ob wie bei Membranen der ersten Generation die Verlustgrenzen von Membran zu Membran variieren. Die Ergebnisse zeigen jedoch eine Übereinstimmung der Wiederfindungsraten (im Rahmen der Fehler) für alle bis auf einen der verwendeten Standards. Dies ist in Abbildung 33 dargestellt. Auffällig ist einzig eine deutliche Abweichung für den Standard mit einer Peakmolmasse von 22 kg/mol. Die Unterschiede könnten entweder eine schwach ausgeprägte Variation der Membranen darstellen oder (und dies erscheint wahrscheinlicher) eine Folge der Alterung der Membran sein. Die in Abbildung 32 dargestellten Ergebnisse wurden mit einer Membran erhalten die zuvor bereits vier Monate verwendet wurde und dabei im Rahmen verschiedener Wartungsmaßnahmen mehrmals abgekühlt und wieder aufgeheizt wurde. Die zweite Membran wurde vor den hier beschriebenen Untersuchungen nur eine Woche verwendet und während dieser Zeit keinen Temperaturschwankungen ausgesetzt. Die Ergebnisse deuten daher an, dass das Retentionsverhalten der Membranen sich im Laufe der Verwendung zwar im Detail ändert, aber insgesamt bemerkenswert stabil bleibt. Insbesondere ist festzuhalten, dass die obere Verlustgrenze, also die Molmasse, ab der keine molmassenabhängigen Analytverluste beobachtet werden konnten, bei beiden Membranen übereinstimmte. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei Verwendung unterschiedlicher Membranen bleibt somit gewährleistet,

wie auch die weiteren Ergebnisse der Arbeit zeigen. Hochtemperatur-Membranen der zweiten Generation (SGHT-Membranen) sind damit vollkommen tauglich für den Routine-Einsatz.

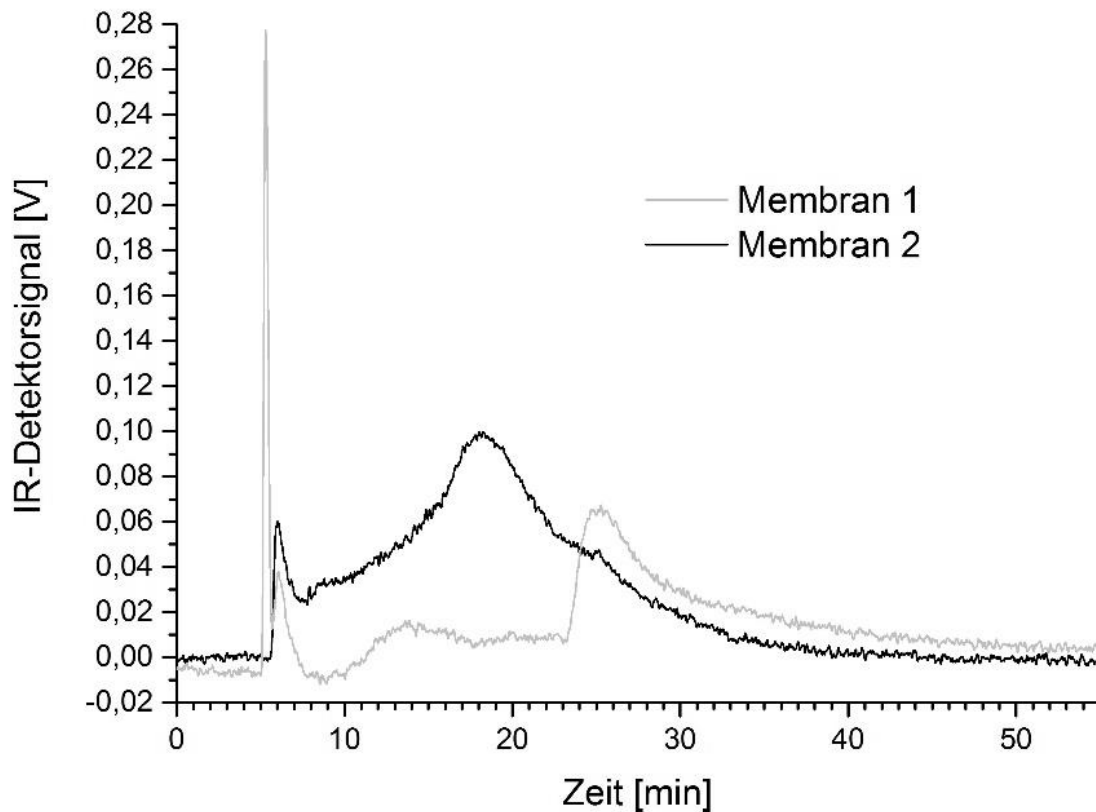


**Abbildung 33:** Vergleich der Wiederfindungen für PE-Standards unterschiedlicher Molmasse die mit zwei verschiedenen Membranen ermittelt wurden. Die einzige Abweichung ist eingekreist.

#### 4.2.1.3 Reproduzierbarkeit des Elutionsverhaltens bei Verwendung verschiedener SGHT-Membranen

Im Laufe der Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden mehrere SGHT-Membranen verwendet, da es unvermeidlicher Weise zu Defekten kam. Einerseits erreichten die Membranen ihre maximale Lebensdauer und andererseits kam es zu Defekten als Ergebnis der Belastungstests, die in Kapitel 4.2.1.1 geschildert wurden. Nachdem die allererste SGHT-Membran (Membran 1) defektbedingt ausgetauscht wurde, wurde festgestellt, dass mit der neuen Membran (Membran 2) ein deutlich anderes Elutionsverhalten zu beobachten war. In mehreren Versuchen an unterschiedlichen Standards ließ sich das mit Membran 1 beobachtete Elutionsverhalten nicht mehr reproduzieren, obwohl alle anderen Parameter der Trennungen exakt gleich gehalten

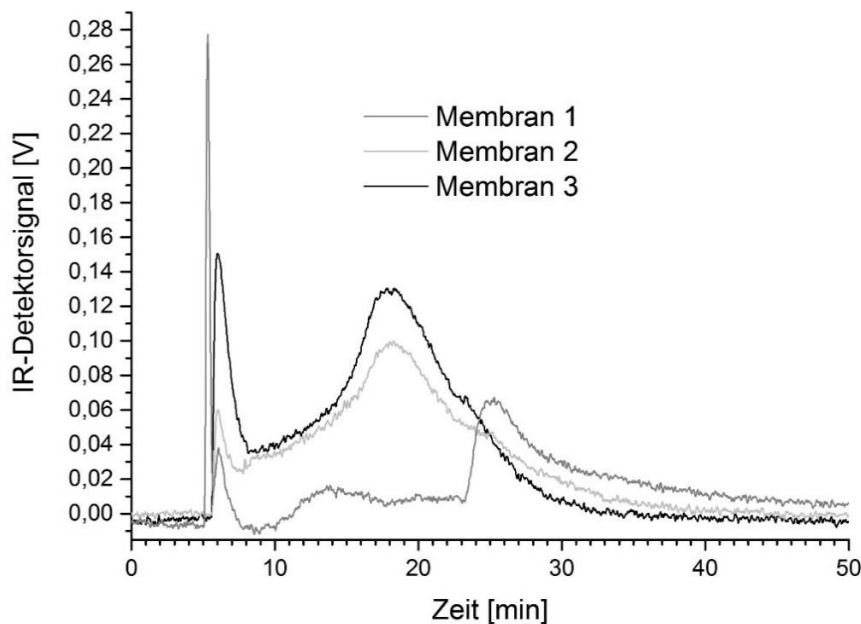
wurden. Der einzige Unterschied war die Verwendung einer neuen Membran. Ein prominentes Beispiel für die Abweichungen zeigt Abbildung 34. Darin ist das Ergebnis einer Untersuchung von NIST SRM 1496 unter Verwendung von Membran 1 und Membran 2 dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Elution zu niedrigeren Elutionszeiten hin verschoben ist, obwohl das exakt gleiche Flussprogramm verwendet wurde.



**Abbildung 34:** Elutionsprofile die bei einer Analyse von NIST SRM 1496 unter Verwendung von zwei verschiedenen SGHT-Membranen erhalten wurden.

Aus den Ergebnissen wurde zunächst geschlussfolgert, dass Membran 2 einen wie auch immer gearteten Defekt aufwies und daher das Elutionsverhalten sich so radikal geändert hatte. Folglich wurde eine weitere Membran (Membran 3) vom Hersteller bezogen und getestet. Wie sich bei den darauf folgenden Untersuchungen mit Membran 3 jedoch herausstellte (und später wiederum bestätigen ließ) zeigte nicht Membran 2, sondern Membran 1 ein abnormes Elutionsverhalten. Membran 2 und Membran 3 zeigten demgegenüber ein nahezu identisches Elutionsverhalten, wie auch in Abbildung 35 deutlich zu erkennen ist. Später verwendete Membranen verhielten sich bezüglich des Elutionsverhaltens ebenso wie Membran 2 und Membran 3.





**Abbildung 35:** Vergleich der Elutionsprofile die bei Untersuchungen von NIST SRM 1496 unter Verwendung von drei verschiedenen SGHT-Membranen erhalten wurden.

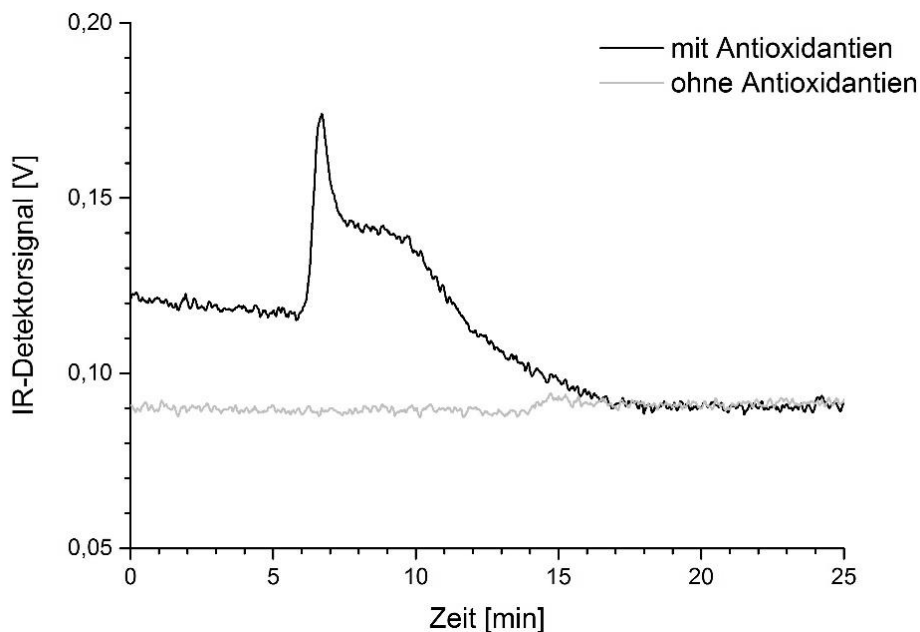
Es konnte nicht rekonstruiert werden, welche exakten Bedingungen zu dem abnormen Elutionsverhalten von Membran 1 geführt hatten. Auch konnte eine solche Änderung des Elutionsverhaltens mit keiner weiteren Membran reproduziert werden. Nach derzeitigem Stand der Erkenntnisse handelte es sich um einen einzigartigen Defekt an dieser einen speziellen Membran mit unbekannter Ursache. Da es sich um einen so einzigartigen Vorfall handelte, ist nicht davon auszugehen, dass dies allgemeine Bedeutung für die Reproduzierbarkeit von HT-AF4-Untersuchungen mit SGHT-Membranen hat. Die Routinetauglichkeit der Methode bleibt damit gegeben. Der Vorfall legt jedoch nahe, dass es sinnvoll und wichtig ist, das Elutionsverhalten der Membranen regelmäßig anhand der Untersuchung eines bekannten Standards mit festgelegtem Flussprogramm zu überprüfen. Entsprechende Überprüfungen wurden daraufhin routinemäßig durchgeführt.

#### 4.2.2 Besonderheiten bei HT-AF4-Untersuchungen mit SGHT-Membranen

Bisher wurde dargelegt, dass die Routine-Tauglichkeit der SGHT-Membranen belegt werden konnte. Im Folgenden wird nun auf verschiedene Phänomene eingegangen, die bei den Untersuchungen mit Hochtemperatur-Membranen der zweiten Generation (SGHT-Membranen) gefunden wurden. Diese wurden basierend auf den Erfahrungen mit Membranen der ersten Generation nicht (bzw. nicht in der gefundenen Form) erwartet. Mögliche Strategien zum zukünftigen Umgang mit den Phänomenen werden ebenfalls genannt.

#### 4.2.2.1 Verwendung von Antioxidantien

Wie es bei der Analyse von Polyolefinen in Lösung typisch ist, wurden bei ersten Untersuchungen Antioxidantien (Butylhydroxytoluol (BHT) (1 g/L) und Irgafos 168 (0,5 g/L)) verwendet. Dies dient der Verhinderung von thermooxidativem Abbau. Zwar ist PP empfindlicher gegenüber thermooxidativem Abbau, aber wie zum Beispiel Otte gezeigt hat, spielt dieser auch bei Untersuchungen an PE eine Rolle [57]. Im Gegensatz zu den Beobachtungen, die mit Membranen der ersten Generation gemacht wurden, stellte sich heraus, dass die Verwendung dieser Antioxidantien die Basislinie des IR-Detektors beeinflusste. Die Form und das Ausmaß dieser Beeinflussung ist in Abbildung 36 dargestellt.



**Abbildung 36:** Vergleich der erhaltenen Basislinien für den IR-Detektor bei HT-AF4-Messungen unter Verwendung von TCB mit Antioxidantien (BHT und Irgafos 168) bzw. ohne Antioxidantien. In beiden Fällen wurde nur das jeweilige Laufmittel injiziert.

Die wahrscheinlichste Ursache für diese Beeinflussung der Basislinie ist eine Retention der Antioxidantien durch die SGHT-Membranen, da sowohl BHT als auch Irgafos 168 Infrarot-Strahlung im selben Wellenlängenbereich wie Polyolefine absorbieren. Diese Retention könnte auf physikochemische Wechselwirkungen zwischen den polaren Antioxidantien und der keramischen (mutmaßlich polaren) Membran zurückzuführen sein. Nachdem geklärt werden konnte, dass die Verwendung von Antioxidantien sich auf die Basislinie und ihre Form auswirkt, wurde das Problem dadurch umgangen, dass reines TCB (also ohne Antioxidantien) für alle Analysen verwendet wurde. Unter diesen Bedingungen ist jedoch eine partielle thermooxidative Degradation wahrscheinlich. Wie Otte zeigen konnte, sind insbesondere UHMW-Proben dafür anfällig [57]. Es wird daher im Hinblick auf einen

Routine-Einsatz der HT-AF4 noch zu klären sein, welcher Ansatz am besten dazu geeignet ist um dem Problem in Zukunft zu begegnen. Derzeit scheinen folgende Varianten möglich:

- Verwendung alternativer Antioxidantien.
- Subtraktion einer Basislinie, die bei Injektion von reinem Lösungsmittel (Blankprobe) gemessen wird.
- Verwendung von Antioxidantien einzig bei der Probenvorbereitung (also in den Probengefäßen) und nicht im Laufmittel (sprich dem Transportfluss).

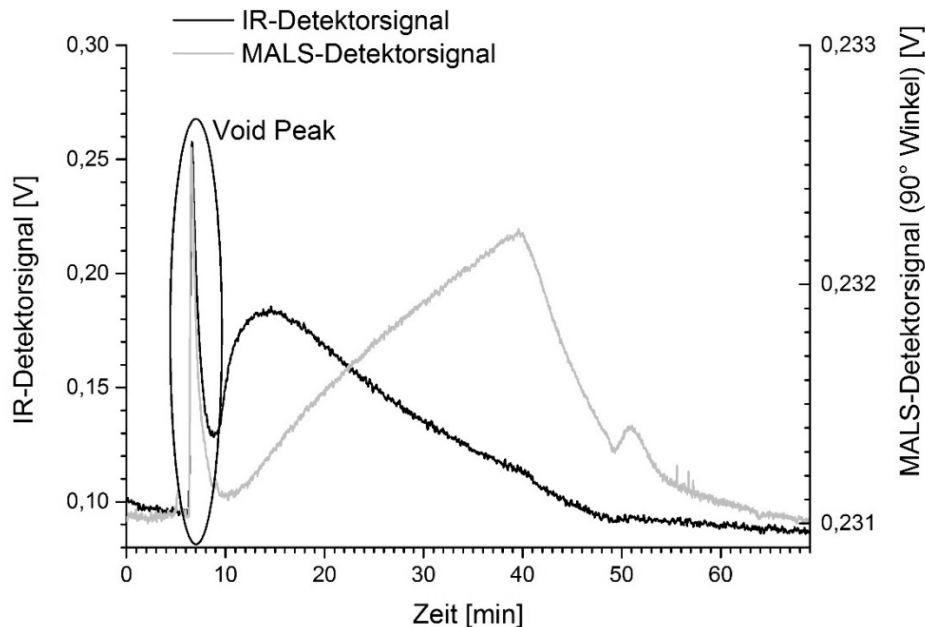
Die Subtraktion der Basislinie einer Blankprobe wurde bereits erfolgreich praktiziert. Dies stellt auch ein Standardvorgehen bei der Normaltemperatur-AF4 dar, wenn ein Brechungsindex-Detektor verwendet wird, dessen Signal von kleinen Flussänderungen während der Trennung stark beeinflusst wird [55]. Der Ansatz ist leicht zu implementieren und sehr vielversprechend. Jedoch kann derzeit nicht sicher ausgeschlossen werden, dass die Verwendung von Antioxidantien das Retentionsverhalten von SGHT-Membranen bei langfristiger Verwendung beeinflusst. Hier sind entsprechend langfristiger angelegte Experimente von Nöten, die ebenso für den Ansatz Relevanz haben, Antioxidantien nur bei der Probenvorbereitung einzusetzen. Dieser beruht letztlich auf einer Reduktion der in den Kanal eingebrachten Antioxidantien-Menge. Auch hier können die langfristigen Folgen derzeit noch nicht abgeschätzt werden und müssen in entsprechend angelegten Untersuchungen geprüft werden. In der Verwendung von Antioxidantien mag auch eine Ursache für die in Kapitel 4.2.1.3 geschilderten Beobachtungen zur Änderung des Retentionsverhaltens von Membran 1 liegen.

Anders als die beiden zuvor genannten Ansätze ist die Verwendung alternativer Antioxidantien an zwei Voraussetzungen geknüpft. Entweder müssten Antioxidantien gefunden werden, die nicht IR-aktiv sind, also keine aliphatischen C-H-Bindungen enthalten. Dies ist jedoch kaum möglich. Oder es müssten Antioxidantien gefunden werden, die nicht die (vermuteten) physikochemischen Wechselwirkungen mit SGHT-Membranen zeigen. Hierzu wäre ein breit angelegtes Screening von bekannten Antioxidantien vonnöten. Darüber hinaus wäre, sollten sich entsprechende Antioxidantien finden lassen, ein Langzeittest hinsichtlich möglicher Auswirkungen auf das Elutionsverhalten notwendig.

Für den Fall, dass sich die genannten Ansätze als nicht praktikabel erweisen, wäre eine weitere Möglichkeit zur Verhinderung thermooxidativen Abbaus der Proben noch die Verwendung anderer Maßnahmen zur Verhinderung von Oxidation, wie der Einsatz von Schutzgas. Wie Otte allerdings zeigen konnte, ist diese Variante für sich genommen weniger effektiv als der kombinierte Einsatz mit Antioxidantien [57].

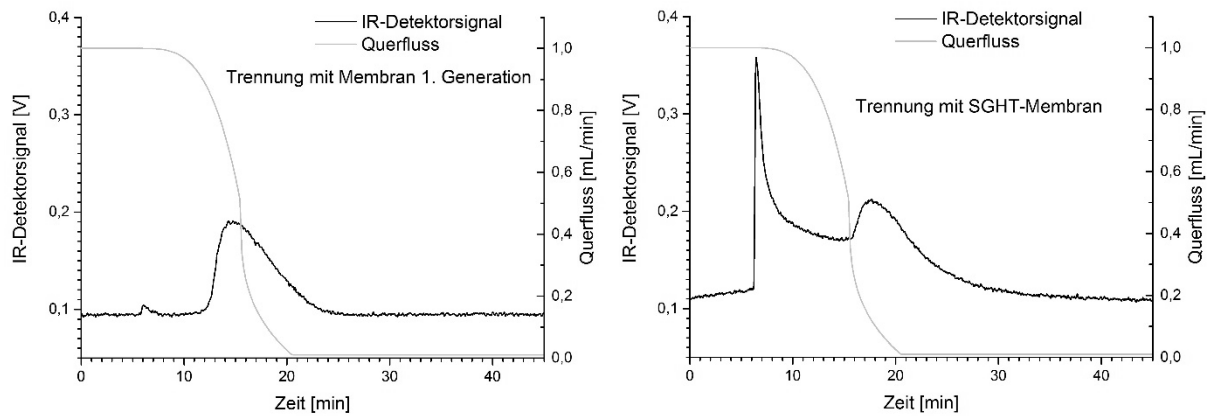
#### 4.2.2.2 Void Peaks

Void Peaks wurden bereits bei HT-AF4-Experimenten mit Membranen der ersten Generation beobachtet [16, 51]. Der Ausdruck bezieht sich auf Peaks, die unmittelbar nach Abschalten des Fokusflusses auftauchen (vgl. Abbildung 37).

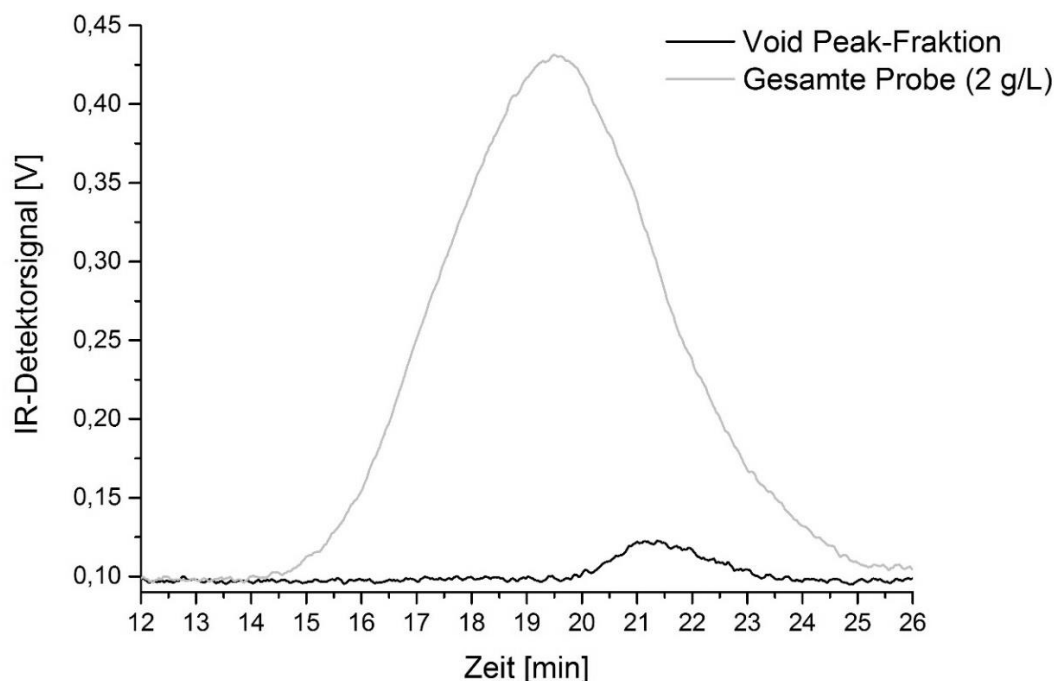


**Abbildung 37:** AF4-Trennung von NIST SRM 1496. Nach Abschalten des Fokusflusses (nach 5 Minuten Elutionszeit) ist ein intensiver Void Peak zu erkennen.

Bei SGHT-Membranen scheint dieser Effekt besonders prominent zu sein, insbesondere im Vergleich zu Experimenten mit Membranen der ersten Generation unter annähernd gleichen Bedingungen (Abbildung 38). Basierend auf Erkenntnissen, die mit Membranen der ersten Generation erhalten wurden, und weiteren Beschreibungen des Phänomens in der Literatur [16, 123, 125, 130] wurde folgende Hypothese aufgestellt: Das Material, das bei den durchgeführten Experimenten in Form von Void Peaks eluiert, setzt sich vermutlich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen aus geringen Anteilen ungetrennter Probe und zum anderen (in deutlich größeren Anteilen) aus niedermolekularem Material, das unter den gewählten Bedingungen nicht besser getrennt werden kann. (Anmerkung: Eine bessere Trennung des niedermolekularen Materials könnte wahrscheinlich bei höheren Querflussraten erreicht werden. Dies wäre jedoch nicht notwendigerweise von Vorteil, da es mit einer geringeren Retention des Materials einhergehen würde. Vgl. dazu auch Abbildung 47 in Kapitel 4.2.2.4.) Die Elution größerer Mengen ungetrennten niedermolekularen Materials wäre in der Tat auch konsistent mit der Beobachtung, dass die Retentionskapazität von SGHT-Membranen deutlich höher im Vergleich zu Membranen der ersten Generation ist (vgl. Kapitel 4.2.1.2).



**Abbildung 38:** Vergleich der Ergebnisse die bei einer HT-AF4-Analyse von NIST SRM 1496 unter nahezu identischen Bedingungen mit einer Membran der ersten Generation und einer SGHT-Membran erhalten wurden.



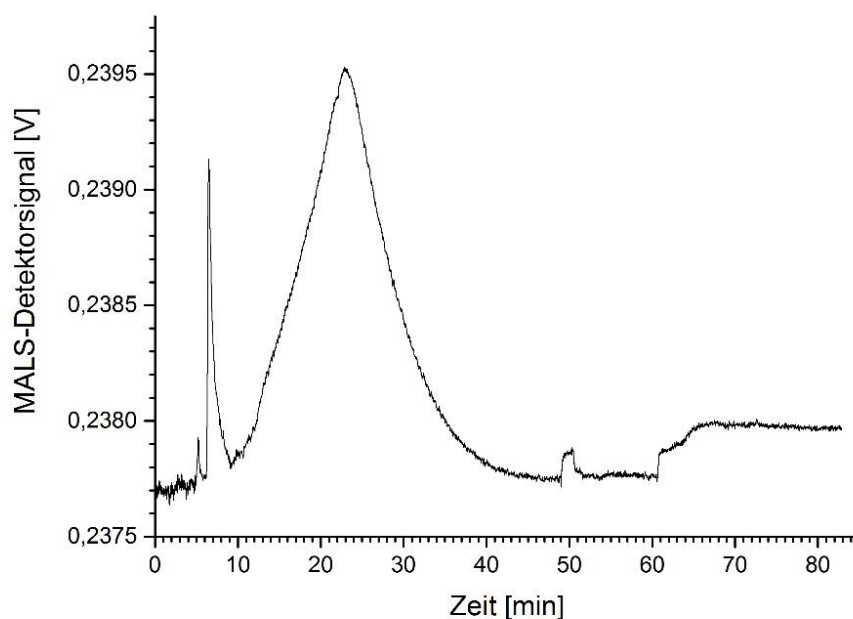
**Abbildung 39:** HT-SEC-Analyse des fraktionierten Void Peak-Materials im Vergleich zu einer Analyse der unfraktionierten Probe (NIST SRM 1496). Es wurde eine Flussrate von 1 mL/min verwendet, um eine höhere Signalintensität zu erzielen.

Um die genannte Hypothese zur Zusammensetzung des in den Void Peaks enthaltenen Materials zu prüfen, wurde NIST SRM 1496 (ein breitverteilter PE-Standard, Konzentration 2 g/L) viermal injiziert und mittels HT-AF4 getrennt. Dabei wurde die Void Peak-Fraktion jedes Mal gesammelt, die vereinigten Fraktionen konzentriert und schließlich mit Hilfe der HT-SEC analysiert. Das Ergebnis dieser Analyse (im Vergleich mit unfraktioniertem NIST SRM 1496 (2 g/L)) ist in Abbildung 39 dargestellt. Auch wenn das Ergebnis teilweise

durch die geringe Konzentration der erhaltenen Void Peak-Fraktion beeinflusst wurde zeigt sich doch deutlich, dass die Void Peak-Fraktion vorwiegend niedermolekulares Material enthält. Dies wird auch durch die geringe Intensität des Vielwinkellichtstredetektor-Signals (MALS-Signals), das bei der Messung erhalten wurde, bestätigt. Das MALS-Signal ( $S$ ) ist schließlich sowohl proportional zur Konzentration ( $c$ ) als auch zur Molmasse ( $M$ ) der Probe gemäß  $S \sim c \times M$ .

#### 4.2.2.3 Minimal möglicher Querfluss bei Verwendung eines Gradienten

Es ist generell wünschenswert, bei AF4-Untersuchungen einen möglichst geringen Querfluss erreichen zu können (vgl. Kapitel 4.2.2.4). Durch einen geringen Querfluss können auch Probenbestandteile sehr hoher Molmasse eluieren, bevor der Querfluss abgeschaltet wird. Wie jedoch im Verlauf entsprechender Untersuchungen mehrfach festgestellt wurde, kann der Querfluss bei der HT-AF4 (mit dem verwendeten Aufbau) sinnvollerweise nur auf minimal 0,08 mL/min abgesenkt werden wenn ein Querflussgradient verwendet wird. Theoretisch können auch niedrigere Querflussraten verwendet werden. Jedoch können, nach bisherigen Erkenntnissen, die Pumpen, deren Zusammenspiel Transportfluss und Querfluss erzeugt, nur mit endlicher Genauigkeit angesteuert werden, woraus sich Probleme bei der Verwendung von sehr niedrigen Querflussraten ergeben. Bei Querflussraten unterhalb von 0,08 mL/min ergibt sich offenbar eine Differenz zwischen der vorgegebenen Flussrate und der tatsächlich erzeugten Flussrate bei zumindest einer der beiden Pumpen. Dadurch verändern sich der Druck im Kanal und ebenso der Fluss in Richtung der Detektoren. Diese Änderung nimmt zu, je stärker der Querfluss abgesenkt wird. Auf den IR-Detektor hat dies keine Auswirkungen, da dieser weitgehend unempfindlich gegenüber Flussschwankungen ist. Der Vielwinkellichtstredetektor zeigt dies jedoch deutlich, in Form einer Veränderung der Lage der Basislinie. Eine Größenbestimmung kann unter diesen Umständen nicht sinnvoll durchgeführt werden, da eine konstante Basislinie dafür Voraussetzung ist. Abbildung 40 verdeutlicht, wie sich eine geringere Querflussrate auf die Lage der Basislinie auswirkt. Im vorliegenden Fall wurde der Querfluss auf 0,05 mL/min abgesenkt, dann nach etwa 49 Minuten für 1,5 Minuten unterbrochen und schließlich nach etwa 61 Minuten komplett abgeschaltet. Sowohl während der Unterbrechung als auch nach Abschalten des Querflusses springt die Basislinie deutlich. Bisher wurde noch keine Möglichkeit gefunden, diesen Effekt zu unterbinden. Gegebenenfalls können in Abstimmung mit dem Gerätehersteller zukünftig andere Pumpen mit besserer Regulation eingesetzt werden. Ebenso kann möglicherweise auch der Einsatz eines Hochtemperaturrückdruckregulators Abhilfe schaffen. Dies wird in zukünftigen Untersuchungen zu evaluieren sein.



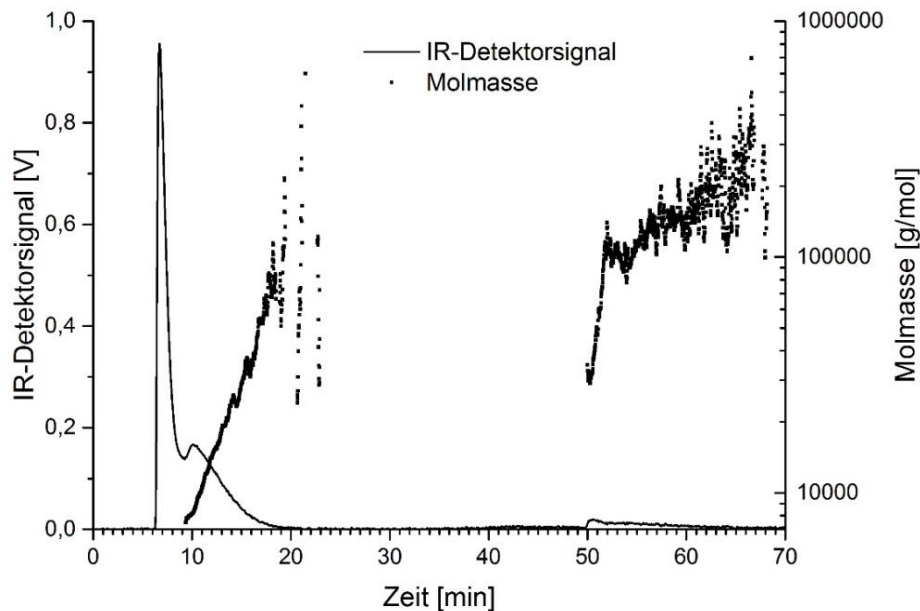
**Abbildung 40:** Effekt der Reduktion des Querflusses auf 0,05 mL/min auf das Signal des MALS (Probe NIST SRM 1496).

#### 4.2.2.4 Elution von Material nach Abschalten des Querflusses

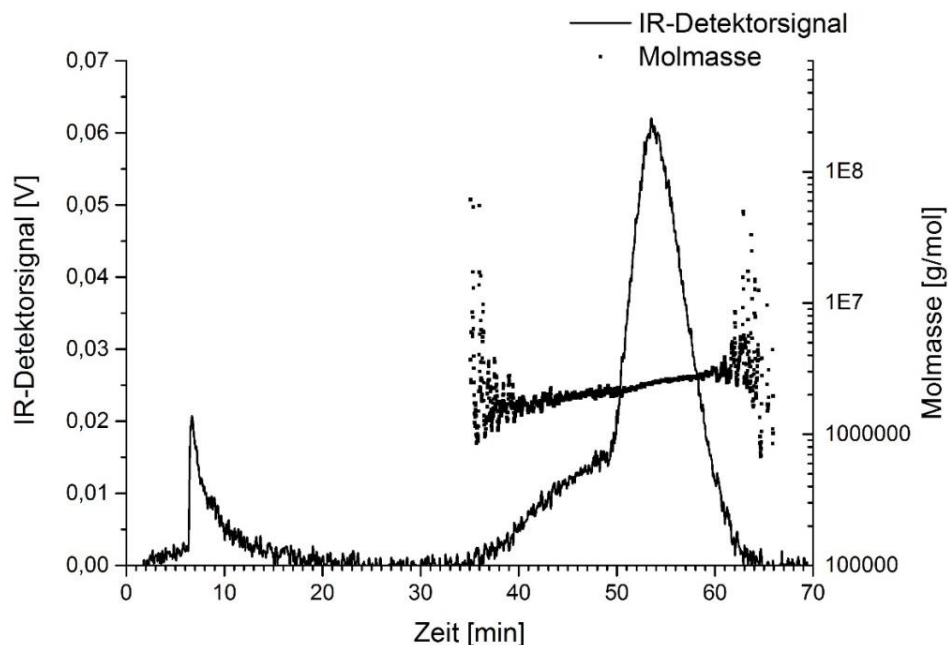
Bei Trennungen mit den SGHT-Membranen zeigte sich ein bisher nicht beobachtetes Phänomen: Unabhängig von den gewählten Trennbedingungen wurde immer eine kleine Menge Material gefunden, die erst eluierte, nachdem der Querfluss (und damit die trennende Kraft) komplett abgeschaltet wurde. Dieses Material wird im Kontext dieser Arbeit als nacheluierendes Material bezeichnet. Eine Reihe von Untersuchungen wurde durchgeführt, um das Phänomen besser zu verstehen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen zunächst, dass der Effekt weitgehend unabhängig von der Molmasse der Probe ist. Er kann sowohl bei Proben relativ geringer Molmasse (Abbildung 41) wie auch bei Proben ultrahoher Molmasse (UHMW-Proben, Abbildung 42) gefunden werden. Nur bei Proben mit extrem geringen Molmassen (eng verteilte PE-Standards,  $M_p \leq 15$  kg/mol) konnte der Effekt bisher nicht beobachtet werden.

Bei der Untersuchung von UHMW-Proben eluiert mehr Material, nachdem der Querfluss abgeschaltet wurde, als dies bei Proben mit geringerer Molmasse der Fall ist. Dies kann zunächst leicht dadurch erklärt werden, dass die Retention eines Probenmoleküls mit steigender Molmasse ebenso zunimmt (vgl. Kapitel 2.2.2). Die bisher getesteten Flussprogramme geben UHMW-Proben nicht genug Zeit (bzw. senken den Querfluss nicht weit genug ab (aus Gründen die in Kapitel 4.2.2.3 erläutert wurden)), um eine vollständige

Elution bei aktivem Querfluss zu erreichen. Auch bei Untersuchungen verschiedener Proben unter Verwendung extrem niedriger konstanter Querflüsse (0,05 bzw. 0,01 mL/min) eluierte jedoch eine geringe Menge Probenmaterial erst nachdem der Querfluss gestoppt wurde.



**Abbildung 41:** Analyse von NIST SRM 1475, die die Elution einer kleinen Menge Probenmaterial zeigt, nachdem der Querfluss gestoppt wurde (nach 50 Minuten Elutionszeit).



**Abbildung 42:** Elutionsprofil und Molmassen, die bei einer HT-AF4-Analyse eines UHMWPE-Standards ( $M_p$  1510 kg/mol,  $\bar{D}$  1,29, Probenkonzentration 1,3 g/L) ermittelt wurden. Querfluss gestoppt nach 50 Minuten Elutionszeit.



Mit Hilfe des Vielwinkellichtstreu-Detektors wurde die Molmasse des nacheluierenden Materials für verschiedene Proben bestimmt. Dabei zeigte sich, dass, auch wenn der Effekt sowohl für Proben mit niedriger Molmasse wie auch für Proben mit hoher Molmasse gefunden wurde, die Zusammensetzung des nacheluierenden Materials (in Bezug auf die Molmasse) offenbar abhängig von der untersuchten Probe ist. Die gefundenen Molmassen scheinen jeweils denen des hochmolekularen Anteils der untersuchten Probe zu entsprechen (vgl. Abbildung 41 und 42).

Eine Literatursuche hinsichtlich des Phänomens lieferte nur sehr wenige Ergebnisse. Es ist offensichtlich, dass, wenn der Querfluss abgeschaltet wird, sämtliches bis dahin im Kanal verbliebenes Material ohne weitere Trennung ausgespült wird. Daher wird der Querfluss, bevor er vollständig abgeschaltet wird, üblicherweise auf einen kleinen Wert (ungleich 0) eingestellt. Die Dauer dieser Phase wird dabei so gewählt, dass die untersuchte Probe einschließlich ihres hochmolekularen Anteils vollständig eluiert. Wie lang diese Phase bei einer bestimmten Probe sein muss, wird experimentell ermittelt (vgl. [55]).

In einigen Fällen wird der Effekt, dass alles im Kanal verbliebene Material ausgespült wird wenn der Querfluss gestoppt wird, auch dazu genutzt, um zu ermitteln ob kleine Mengen sehr hochmolekularen Materials in der Probe vorhanden sind. Dazu wird der Querfluss gestoppt, bevor die Elution abgeschlossen ist. Auf diese Weise wird der hochmolekulare Anteil der Probe weniger stark getrennt und höhere Signalintensitäten können erreicht werden. Nach länger andauernder Elution bei sehr geringer Querflussrate sollten jedoch nur extrem große Analytmoleküle im Kanal verbleiben, bis der Querfluss komplett gestoppt wird [55]. Dieser Fall, also das Verbleiben von Molekülen extrem hoher Masse im Kanal, könnte bei den UHMW-Proben die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden (vgl. Abbildung 42) tatsächlich eingetreten sein. Die Erklärung ist aber offensichtlich in Widerspruch zu der Beobachtung, dass selbst bei Proben von eher geringer Molmasse (zum Beispiel NIST SRM 1475, Abb. 41) ein wenig Probenmaterial erst eluiert nachdem der Querfluss komplett abgeschaltet wurde.

Bisher wurde nur ein Effekt beschrieben, der entfernt Ähnlichkeit mit den Beobachtungen hat, die bei der HT-AF4 gemacht wurden: Bei AF4-Systemen, bei denen die Probe über eine dedizierte Kapillare (Injektionskapillare) in den Kanal injiziert wird, kann ein wenig Probenmaterial in dieser Injektionskapillare verbleiben (unvollständige Injektion). Es wird erst dann ausgespült, wenn die Injektionskapillare am Ende eines Experiments erneut von Lösungsmittel durchflossen wird [125]. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbau spült jedoch der Transportfluss konstant die Injektionskapillare, sodass ein ähnlicher Mechanismus ausgeschlossen werden kann.

Die wahrscheinlichste Erklärung für das Phänomen sind nach bisherigem Kenntnisstand Wechselwirkungen zwischen dem Probenmaterial und der verwendeten Membran. Die Moleküle mit den höchsten Molmassen gelangen am wahrscheinlichsten in die Nähe der Membran, da sie die geringste Eigendiffusion zeigen. Dass das nacheluierende Material dann jeweils aus Molekülen hoher Molmasse besteht, passt hervorragend zu dieser Hypothese.

Physikochemische Wechselwirkungen zwischen Membran und Analyt sind dabei eine Möglichkeit und ein bekanntes Problem bei AF4-Untersuchungen bei Raumtemperatur. Wenn sie auftreten führen sie zu einer zusätzlichen Retention oder sogar dem Verlust (wenn Teile der Probe eine permanente Bindung mit der Membran eingehen) von Analytmaterial [125, 129, 167-169]. Typischerweise handelt es sich um polare Wechselwirkungen und man beobachtet sie am häufigsten bei Verwendung wässriger Eluenten. Teilweise oxidierte Polyolefine könnten bei HT-AF4-Untersuchungen eine ähnliche Wechselwirkung mit SGHT-Membranen zeigen. Dies wäre analog zu den offenbar vorhandenen Wechselwirkungen zwischen Membranen der zweiten Generation und den verwendeten Antioxidantien (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Dafür spricht, dass längere Polymerketten durch thermooxidative Prozesse bevorzugt angegriffen werden [57]. Untersuchungen zum Einfluss von Maßnahmen, die die Oxidation der Probe verhindern (zum Beispiel die Verwendung von Antioxidantien in der ein oder anderen diskutierten Form), könnten potenziell zu weiteren Einsichten hinsichtlich der Frage führen, ob oxidiertes Probenmaterial beim Auftreten des Phänomens des nacheluierenden Materials eine Rolle spielt.

Es erscheint bisher allerdings wahrscheinlicher, dass nicht physikochemische sondern mechanische Wechselwirkungen zwischen Polymer und Membran zum Phänomen des nacheluierenden Materials führen. So wird bei SEC-Trennungen ein zusätzlicher Retentionsmechanismus für langkettenverzweigtes Material diskutiert, der darauf beruht, dass sich Kettenenden der Polymerkette in den Poren der porösen Säulenfüllung verfangen (vgl. Kapitel 2.2.3 und [47, 54]). Potentiell könnten die Enden einer Polymerkette sich ebenso in den Poren der SGHT-Membranen verfangen, was die zusätzliche Retention von geringen Anteilen einer jeden Probe erklären würde. Auch wäre es möglich, dass ein Teil der Hauptkette in die Membranporen eindringt und sich darin verhakt. Ob es spezifisch die Kettenenden sind oder ob es ein Teil der Hauptkette ist, der sich in den Poren der Membran verhakt, lässt sich noch nicht zweifelsfrei schlussfolgern. Eine vergleichende Untersuchung an einer linearen und einer verzweigten Probe sehr ähnlicher Molmasse und Molmassenverteilung könnte hierüber gegebenen Falls Aufschluss geben.

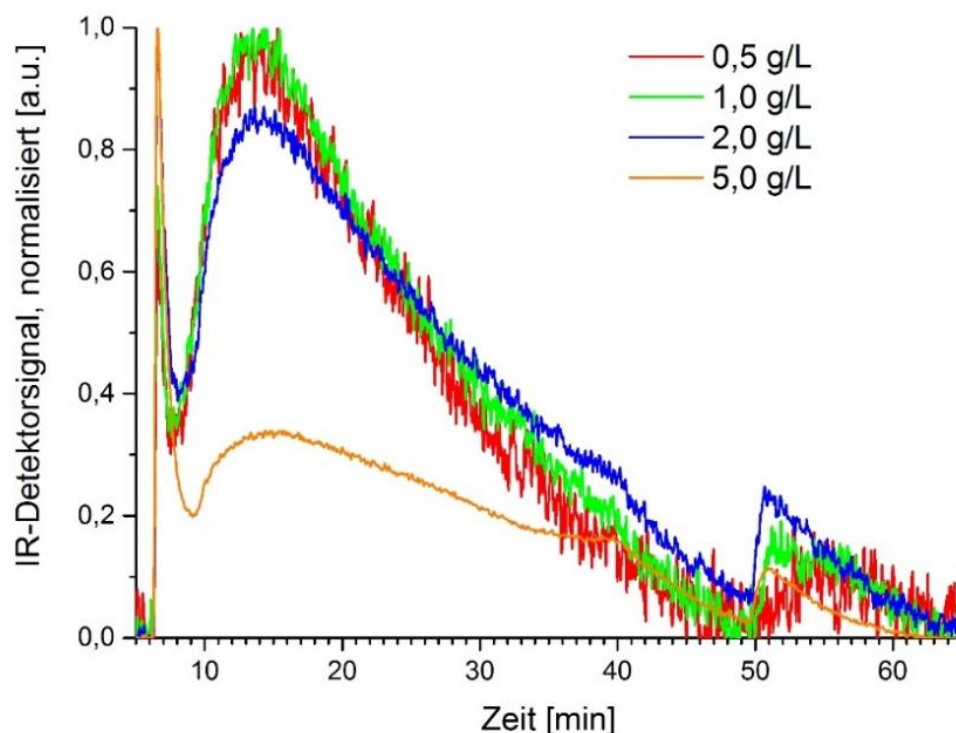
Verschiedene Untersuchungen zum Phänomen des nacheluierenden Materials wurden durchgeführt und die dabei gewonnenen Erkenntnisse stützen die Hypothese mechanischer

Wechselwirkungen deutlich. Die folgenden Parameter des Flussprogramms und der Analysebedingungen wurden dabei variiert, und jeweils NIST SRM 1496, also ein breit verteilter PE-Standard, als Probe eingesetzt:

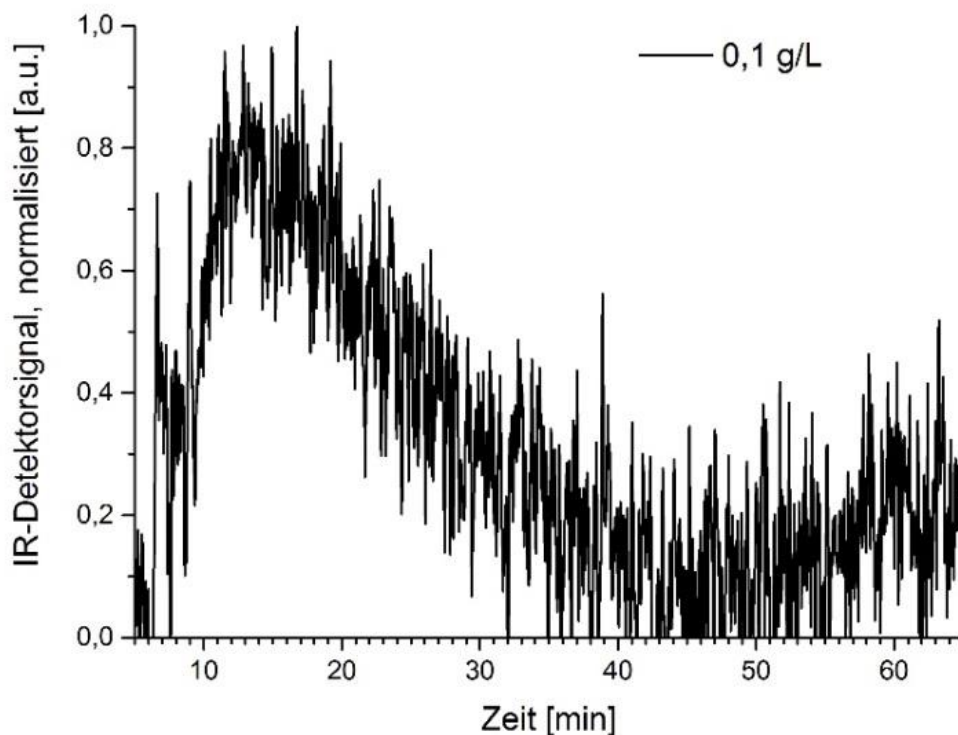
- Probenkonzentration
- Fokuszeit
- Maximaler Querfluss
- Analysentemperatur
- Detektorflussrate

### Untersuchungen zum Einfluss der Probenkonzentration

Untersucht wurden Konzentrationen von 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 g/L. (Die typischerweise eingesetzte Probenkonzentration beträgt 2,0 g/L, vgl. Kapitel 3.3.2). Abbildung 43 zeigt die erhaltenen Ergebnisse auf einer normalisierten Skala. Die Untersuchung mit einer Konzentration von 0,1 g/L ist dabei nicht dargestellt, da die weiteren Ergebnisse sonst nicht erkennbar wären. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist separat in Abbildung 44 dargestellt.



**Abbildung 43:** Normalisierte Darstellung der Ergebnisse von Analysen von NIST SRM 1496 in verschiedenen Konzentrationen.

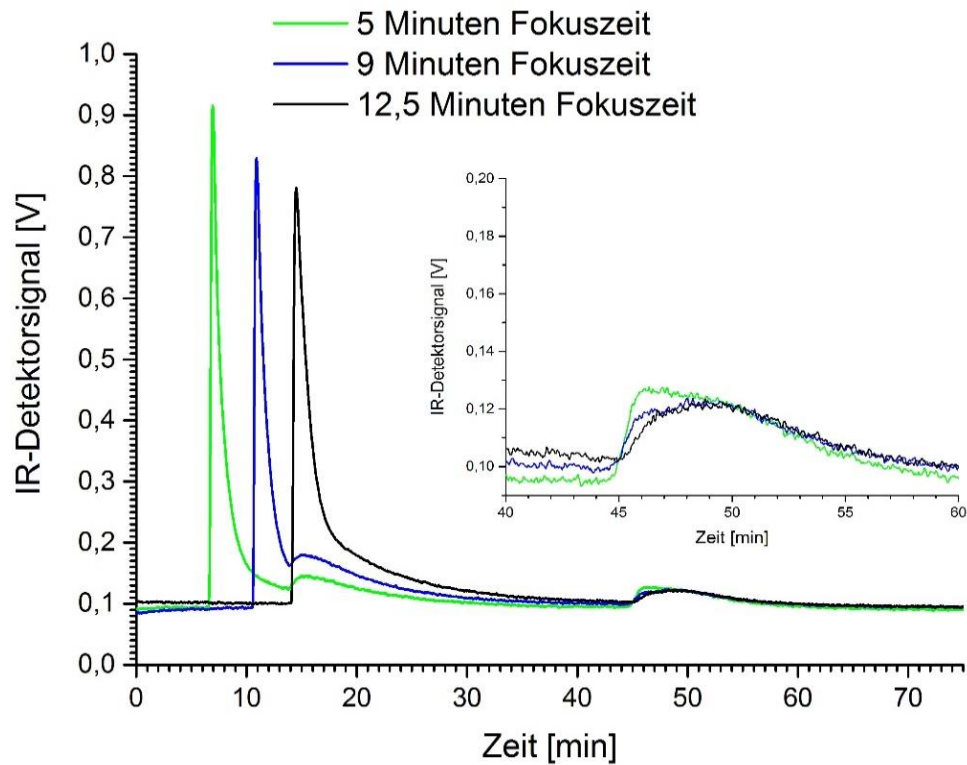


**Abbildung 44:** Normalisierte Darstellung des Ergebnisses einer Analyse von NIST SRM 1496 in einer Konzentration von 0,1 g/L.

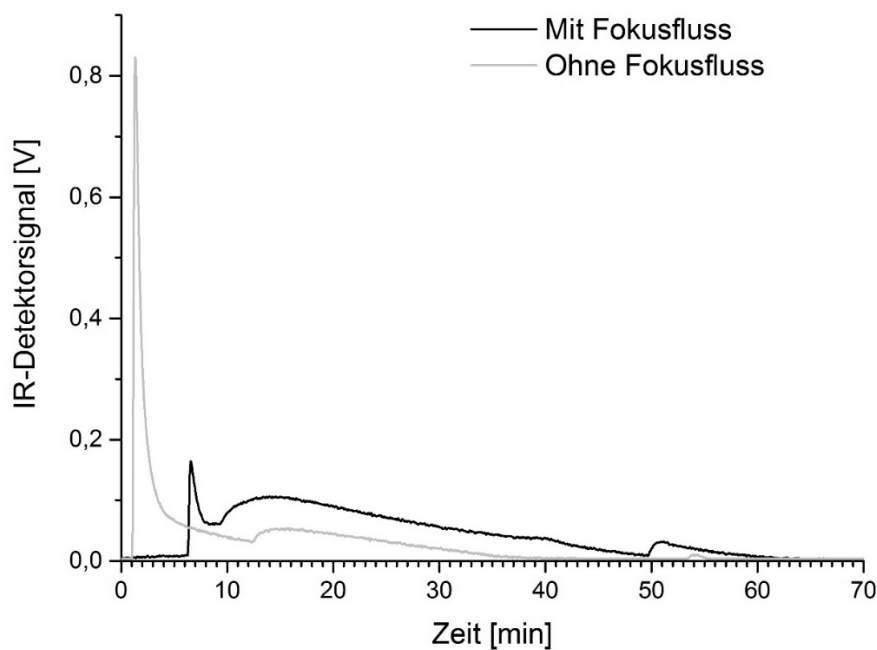
Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Phänomen des nacheluierenden Materials bei allen in Abbildung 43 dargestellten Konzentrationen auftritt. Auch bei der geringsten eingesetzten Konzentration (0,1 g/L) deutet sich ein entsprechender Effekt an, was allerdings auf Grund der geringen Signalintensität schwer zu beurteilen ist. Es ist bemerkenswert wie wenig das Phänomen von der Konzentration der Probe beeinflusst wird. In anderen Worten, im Verhältnis zum eigentlichen Probenpeak (ca. zwischen 10 und 50 Minuten) bleibt die Ausprägung des Phänomens nahezu gleich. Eine mechanische Wechselwirkung zwischen Membran und Polymer sollte von der Zahl der Poren und nicht der Konzentration der Lösung abhängen. Die Ergebnisse sprechen daher für die Annahme das mechanische Wechselwirkungen vorliegen.

### Untersuchungen zum Einfluss der Fokuszeit

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der Fokuszeit wurde die Fokuszeit auf Basis des in Abbildung 26 dargestellten Flussprogramms zwischen 5 und 12,5 Minuten variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt.



**Abbildung 45:** Einfluss unterschiedlicher Fokuszeiten auf die Menge an nacheluiierendem Material, also die Menge an Material die nach mehr als 45 Minuten Elutionszeit eluiert (Probe NIST SRM 1496). Das kleinere Bild zeigt die Elution nach Abschalten des Querflusses vergrößert.

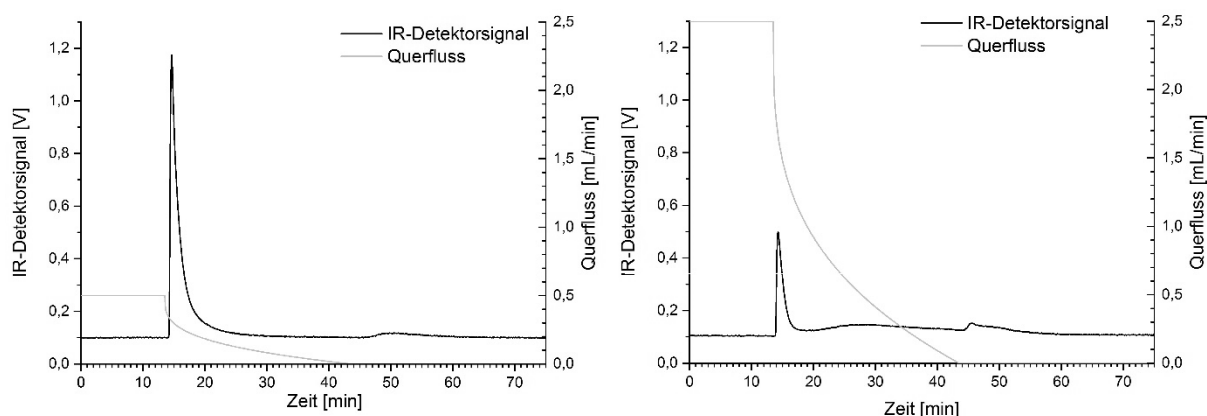


**Abbildung 46:** Vergleich einer Untersuchung von NIST SRM 1496 mit und ohne Verwendung eines Fokusflusses.

Wie Abbildung 45 deutlich zeigt hatten auch verschiedene Fokuszeiten keinen signifikanten Einfluss auf das Phänomen des nacheluiierenden Materials. Als weitere Variante wurde untersucht, wie sich der Verzicht auf einen Fokusfluss auf das Phänomen auswirkt. Auch bei dieser Untersuchung konnte jedoch beobachtet werden, dass ein wenig Probenmaterial nacheluierte, wie Abbildung 46 zeigt. Offenbar gelangt auch ohne Fokusfluss noch genügend Material in Membrannähe um das Phänomen zu beobachten. Ist die Membranoberfläche mit einer gewissen Menge Probenmaterial belegt, kann offenbar auch bei längeren Fokuszeiten keine zusätzliche Anlagerung auftreten.

### Untersuchungen zum Einfluss verschiedener maximaler Querflüsse

Bei den Untersuchungen zum Einfluss verschiedener maximaler Querflüsse wurde jeweils dasselbe Flussprogramm zu Grunde gelegt (vgl. Abbildung 26). Es wurde nur der initiale Querfluss (0,5, 1,5, 2 und 2,5 mL/min) variiert. In Abbildung 47 sind die Ergebnisse für die beiden getesteten Extremfälle dargestellt. In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, dass ein Teil der Probe erst eluiert, nachdem der Querfluss vollständig abgeschaltet wurde. Auch die weiteren Untersuchungen mit maximalen Querflüssen zwischen den beiden Extremwerten zeigen diesen Effekt.

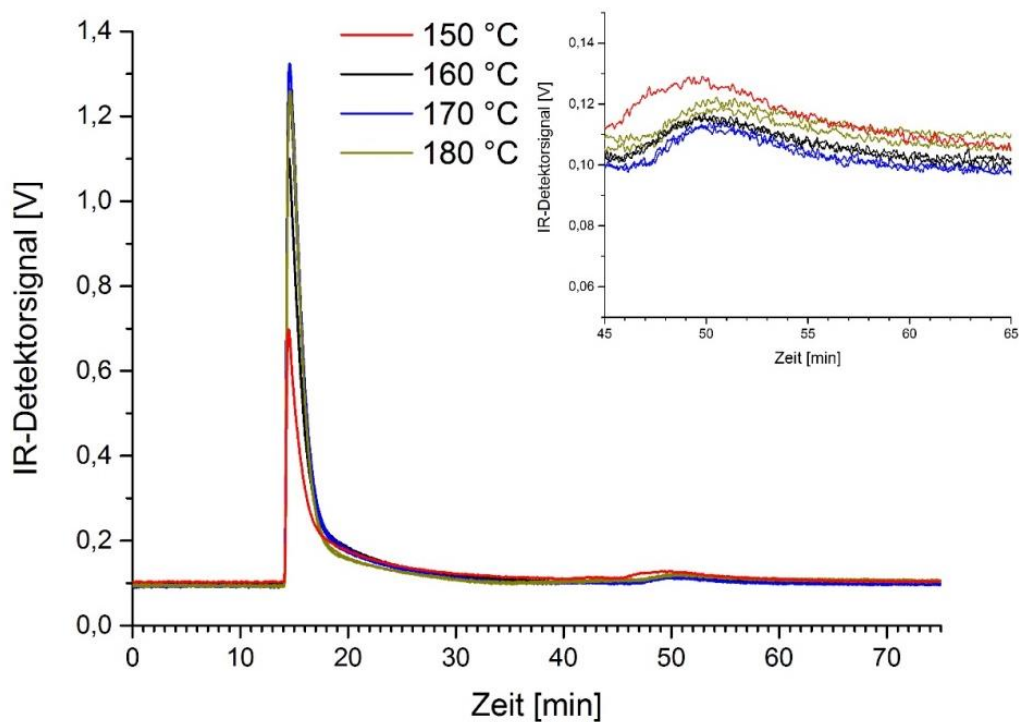


**Abbildung 47:** Einfluss verschiedener maximaler Querflüsse auf die Menge an Material, die nach Abschalten des Querflusses (nach 45 Minuten) eluiert (Probe NIST SRM 1496).

### Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Analysentemperaturen

Insbesondere im Hinblick auf eine mögliche physikochemische Wechselwirkung zwischen Membran und Analyt wurde vermutet, dass eine Erhöhung der Analysentemperatur zu einer Verringerung der Wechselwirkung und damit zu einer Verminderung der Menge an nacheluiendem Material führen könnte. Entsprechend wurden Analysen nicht nur bei den

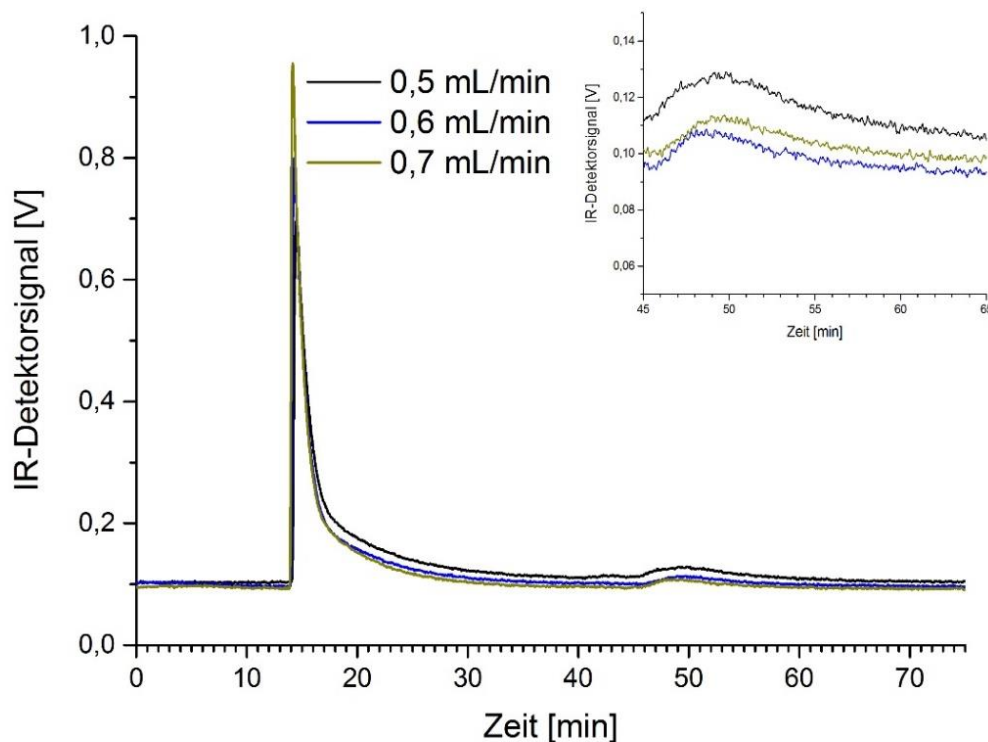
ansonsten verwendeten 150 °C sondern ebenso bei 160, 170 und 180 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 48 dargestellt. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, dass auch die Analysentemperatur das Elutionsverhalten der Proben nahezu nicht beeinflusst. In allen Fällen eluierte nahezu die gleiche Menge Material nach Abschalten des Querflusses. Eine mechanische Wechselwirkung erscheint daher wahrscheinlicher als eine physikochemische.



**Abbildung 48:** Einfluss der Analysentemperatur auf das Phänomen des nacheluierenden Materials (Probe NIST SRM 1496). Das kleinere Bild zeigt die Elution nach Abschalten des Querflusses vergrößert (Querfluss abgeschaltet nach 45 Minuten Elutionszeit).

### Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Detektorflussraten

Als letzter Variationsparameter wurde untersucht ob (und gegebenen Falls wie) sich unterschiedliche Detektorflussraten auf das Phänomen des nacheluierenden Materials auswirken. Der üblicherweise verwendete Detektorfluss (vgl. Kapitel 3.3.2) beträgt 0,5 mL/min. Hier wurden zum Vergleich Detektorflüsse von 0,6 mL/min und 0,7 mL/min ebenfalls getestet. Wie Abbildung 49 zeigt, konnte nur ein geringfügiger Einfluss des Detektorflusses auf die Elution von Probenmaterial nach Abschalten des Querflusses festgestellt werden. Auch dies ist in Einklang mit der Annahme, dass eine mechanische Wechselwirkung zwischen Polymer und Membran das Phänomen des nacheluierenden Materials verursacht.

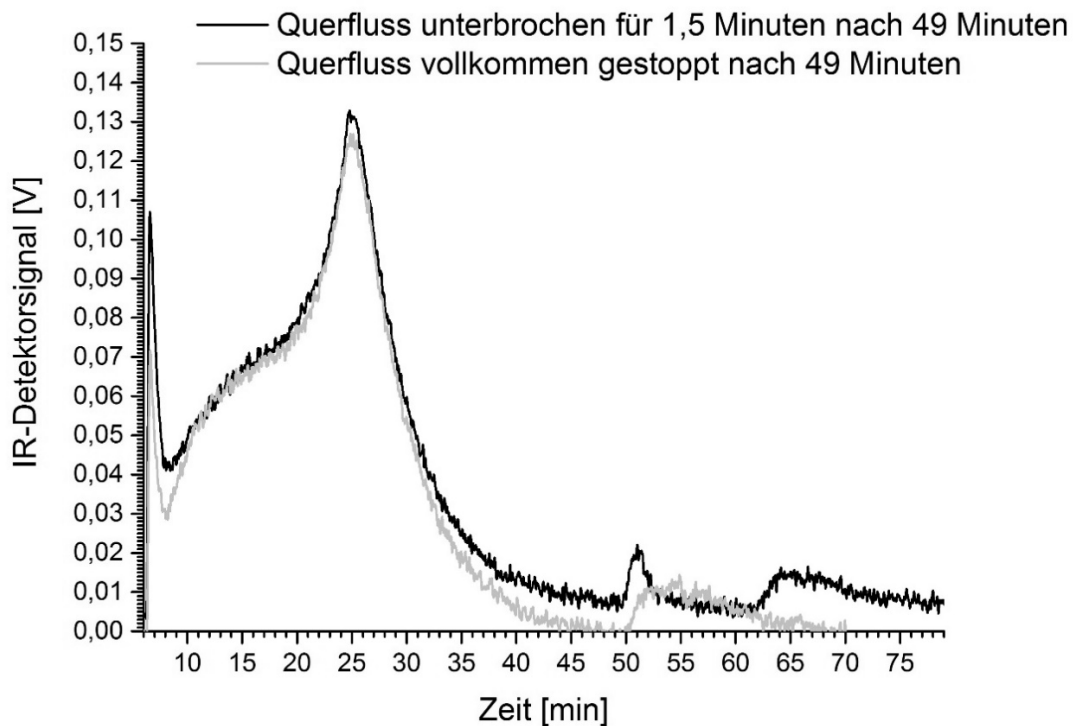


**Abbildung 49:** Einfluss der Elutionsflussrate auf das Phänomen des nacheluierenden Materials (Probe NIST SRM 1496). Das kleinere Bild zeigt die Elution nach Abschalten des Querflusses vergrößert (Querfluss abgeschaltet nach 45 Minuten Elutionszeit).

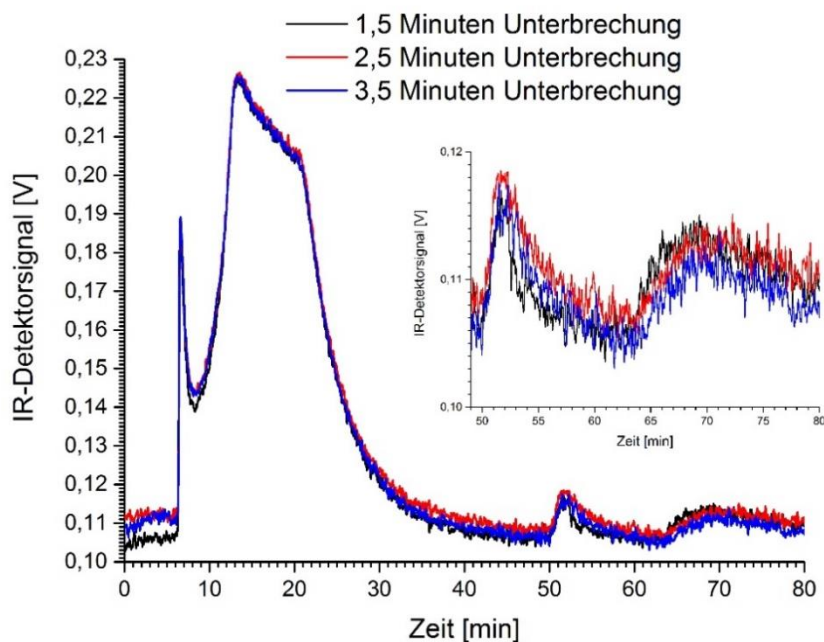
### Untersuchungen zum Einfluss einer Unterbrechung des Querflusses

Abschließend wurde untersucht, ob es möglich ist das nacheluierende Material auszuspülen, indem man den Querfluss nur für kurze Zeit unterbricht statt ihn vollständig auszuschalten. So sollte gewährleistet werden, dass das nacheluierende Material zwar den Kanal verlässt aber auch aktiv getrennt wird bevor es letztlich eluiert. Die Untersuchungen zeigen, dass, wenn der Querfluss am Ende der Elution für etwa 1,5 Minuten unterbrochen (also zunächst gestoppt und nach 1,5 Minuten wieder auf den ursprünglichen Wert zurückgesetzt) wird, ein Teil des im Kanal verbliebenen Probenmaterials tatsächlich eluiert werden kann. Es ist davon auszugehen, dass sich ein Teil der Polymerketten (unter Entropiegewinn) bereits während der 1,5 Minuten ausreichend lösen kann um den Kanal zu verlassen. Ein weiterer Teil der Ketten eluiert jedoch weiterhin erst nach einem vollständigen Abschalten des Querflusses. Dies zeigt Abbildung 50. In weiteren Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Verlängerung der Unterbrechung nahezu keinen zusätzlichen Effekt hat, wie Abbildung 51 zeigt.



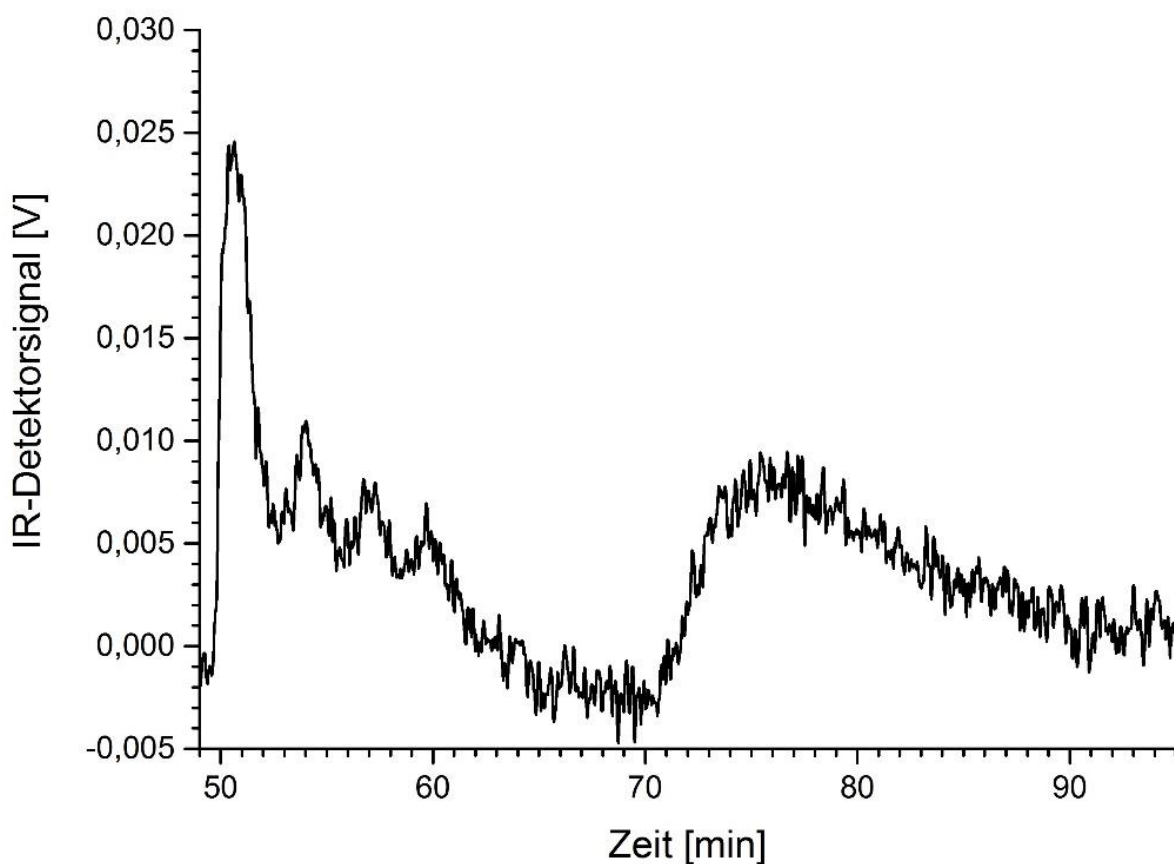


**Abbildung 50:** Einfluss einer Unterbrechung des Querflusses (nach 49 Minuten Elutionszeit) am Ende des Flussprogramms auf das Phänomen des nacheluierenden Materials (Probe NIST SRM 1496).



**Abbildung 51:** Einfluss der Dauer einer Unterbrechung des Querflusses am Ende des Flussprogramms (nach 49 Minuten Elutionszeit) auf das nacheluierende Material (Probe NIST SRM 1496). Das kleinere Bild zeigt die Elution nach Unterbrechen des Querflusses vergrößert.

Vermutlich lösen sich viele der Ketten nur langsam, so dass eine wesentlich längere Unterbrechung des Querflusses nötig ist um eine signifikante größere Menge der Ketten zu lösen. Daher wurde alternativ der Einfluss mehrerer Unterbrechungen auf das nacheluierende Material überprüft und hier zeigte sich, dass durch die Verwendung mehrerer Unterbrechungen ein stärkerer Effekt erzielt werden kann (Abbildung 52). Einerseits kann bei jeder Unterbrechung des Querflusses erneut Material ausgespült werden, andererseits dürften die wiederholten Unterbrechungen einen fokussierenden Effekt haben, da bei jedem Wiedereinschalten erneut Material auf der Membran fixiert wird. Auf diese Weise wird die Elution zusätzlichen Materials deutlicher sichtbar. Ein Teil des nacheluierenden Materials wurde auch weiterhin erst nach vollständigem Abschalten des Querflusses ausgespült.



**Abbildung 52:** Reduktion der Menge an nacheluierendem Material durch vier kurze Unterbrechungen des Querflusses am Ende des Flussprogramms nach 49 Minuten Elutionszeit (Probe NIST SRM 1496). Zur Verdeutlichung ist nur der Bereich nach 49 Minuten Elutionszeit dargestellt. Der Querfluss wird nach 70 Minuten Elutionszeit endgültig abgestellt.

## Weitere Überlegungen zum Phänomen des nacheluierenden Materials

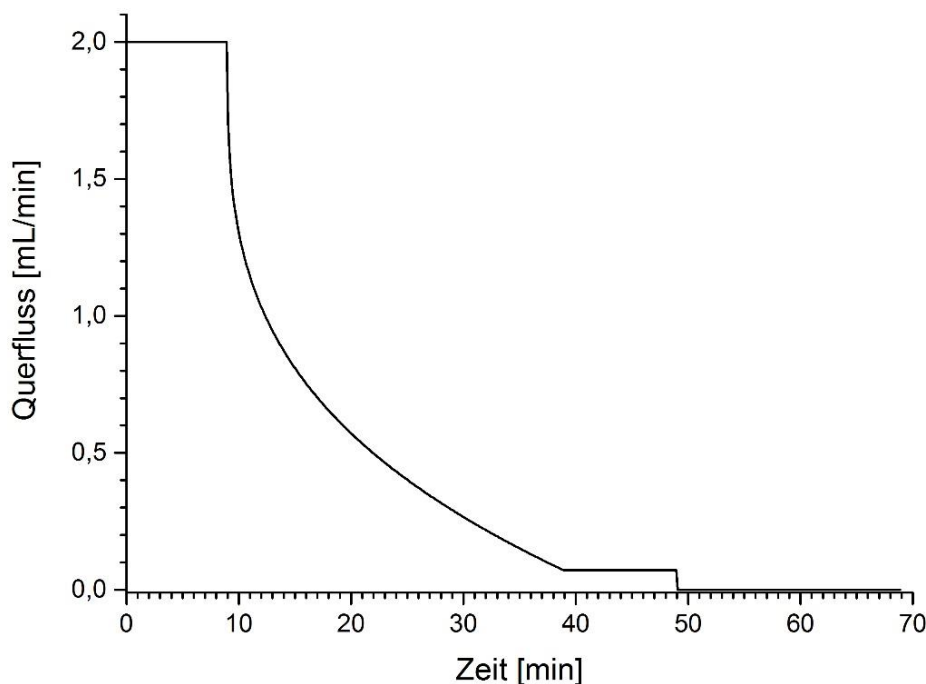
Eine detaillierte Untersuchung der Zusammensetzung des nacheluierenden Materials wäre hilfreich, denn so könnte eine physikochemische Wechselwirkung weitgehend ausgeschlossen werden. Zu diesem Zweck könnte ein ähnlicher Ansatz wie bei der Untersuchung des Void Peak-Phänomens (vgl. Kapitel 4.2.2.2) verwendet werden. Bei mehrfacher Untersuchung der gleichen Probe könnte jeweils das nacheluierende Material gesammelt und dann weiter mit Techniken wie FTIR, NMR und HT-SEC untersucht werden. Im Vergleich zu den Untersuchungen des Void Peak-Phänomens wäre jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach eine deutlich größere Anzahl an Injektionen notwendig, um genügende Mengen an Probenmaterial zu erhalten.

Prinzipiell sollte sich das Phänomen durch die Verwendung extrem geringer Querflüsse vollständig beseitigen lassen, da dann die Eigendiffusion der Moleküle ausreichen sollte um diese von der Membran zu lösen. Dies ist jedoch mit dem verwendeten System bisher nicht sinnvoll realisierbar. Daher bleibt die Frage, ob es tatsächlich notwendig ist das Phänomen zu eliminieren. Wie die Untersuchung des UHMWPE-Standards (Abbildung 42) zeigt (und wie sich auch bei weiteren Untersuchungen bestätigte (vgl. Kapitel 4.2.3)), scheint das nacheluierende Material durchaus getrennt zu werden. Dies lässt sich anhand der kontinuierlich steigenden Molmassen zeigen. Aller Wahrscheinlichkeit nach lösen sich Moleküle geringerer Molmasse leichter von der Membran als dies Moleküle höherer Molmasse tun. Zum jetzigen Zeitpunkt ist zwar noch nicht eindeutig geklärt wie gut getrennt das nacheluierende Material tatsächlich vorliegt, aber gegebenenfalls ist es angesichts einer vorhandenen Trennung nicht nötig, den Effekt völlig zu unterbinden.

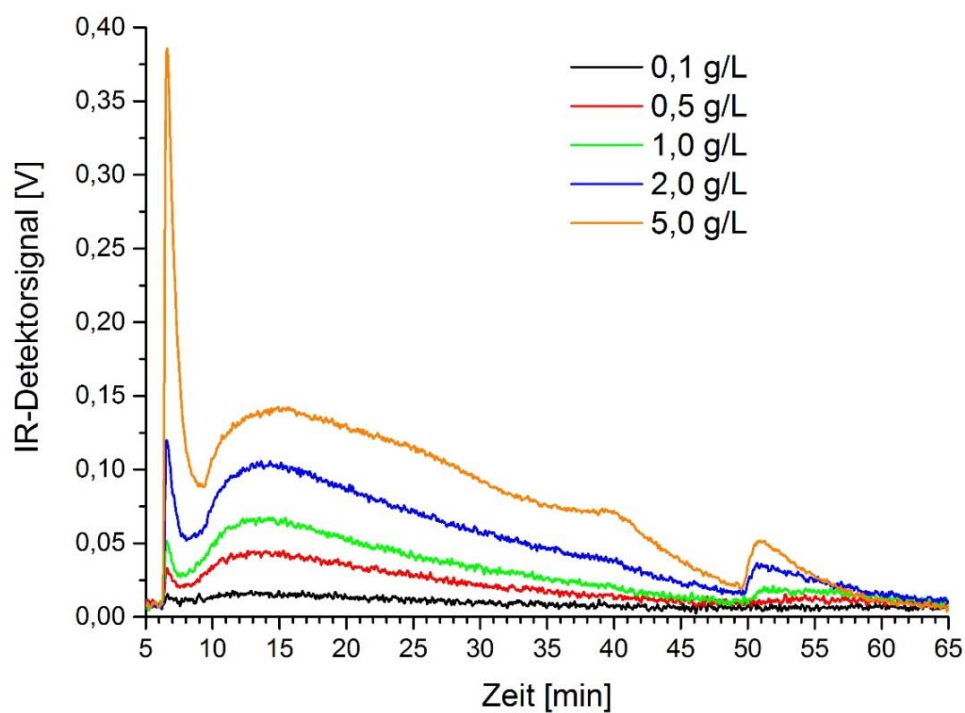
### 4.2.2.5 Überladungseffekte

Das Phänomen der Probenüberladung wurde bereits mit Membranen der ersten Generation beobachtet und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit noch einmal untersucht. Unter Überladung versteht man, dass so viel Probe in den AF4-Kanal eingebracht wird, dass diese nicht mehr wie erwartet getrennt wird. Das Trennprinzip der AF4 wurde bereits in Kapitel 2.2.2 eingehend erläutert. Wie daraus hervorgeht finden sich die Probenmoleküle bei einer AF4-Trennung im zeitlichen Mittel in einem bestimmten Abstand zur Membran bzw. zum Kanalboden. Vereinfachend kann man sich vorstellen, dass bei einem konstanten Querfluss alle Moleküle gleicher Masse konstant den exakt gleichen Abstand von der Membran haben. Sie bilden somit eine Schicht im Kanal, die sich mit einer (sich aus dem parabolischen Flussprofil des Transportflusses ergebenden) fixen Geschwindigkeit durch den Kanal bewegt. In dieser Schicht ist nur für eine begrenzte Anzahl von Molekülen Platz,

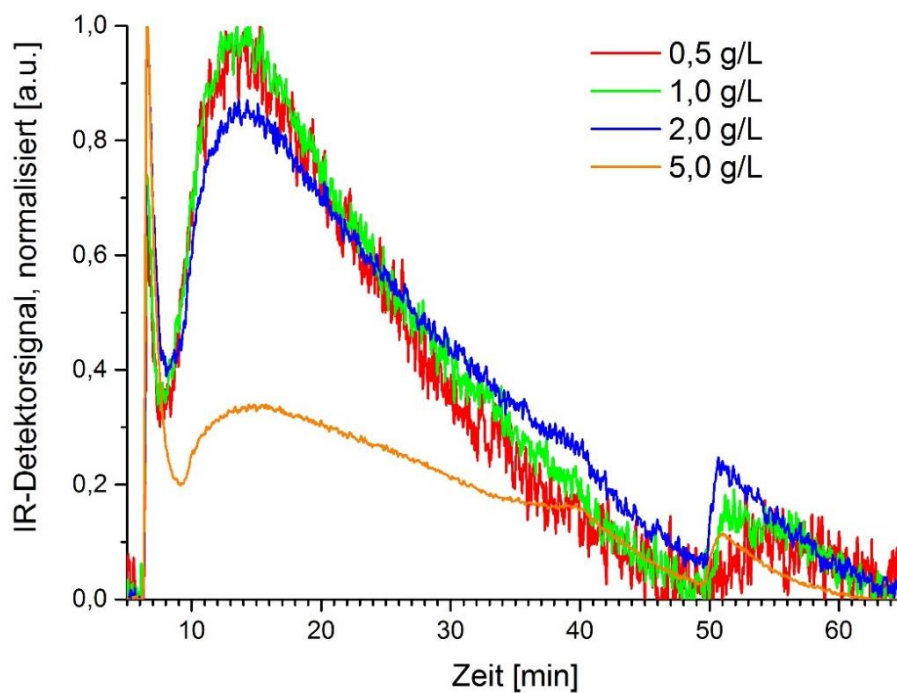
da der Kanal eine begrenzte Grundfläche hat. Werden nun mehr Moleküle in den Kanal eingebracht als in einer Schicht (sterisch bedingt) vorhanden sein können, so werden einige der Moleküle in benachbarte Schichten verdrängt. Sie bewegen sich damit schneller (höherer Abstand zur Membran) oder langsamer (niedrigerer Abstand zur Membran) durch den Kanal als es auf Grund ihres hydrodynamischen Volumens zu erwarten wäre. Dies führt zu einer Verzerrung des Elutionsprofils beziehungsweise einer Peakverbreiterung. Überladung führt des Weiteren zu sehr hohen lokalen Konzentrationen von Molekülen. Wie bereits in Kapitel 4.2.1.2 erläutert wurde, kann es bei hohen lokalen Polymerkonzentrationen zur Bildung von Aggregaten kommen, nämlich dann, wenn die so genannte kritische Konzentration überschritten ist. Um nun zu klären, ab welcher Probenkonzentration Überladungseffekte bei der HT-AF4 unter Verwendung von SGHT-Membranen eine Rolle spielen, wurden Untersuchungen mit unterschiedlichen Probenkonzentrationen unter Verwendung zweier Standards durchgeführt. Dabei handelte es sich zum einen um NIST SRM 1496 und zum anderen um einen linearen PE-Molmassenstandard ( $M_p$  126 kg/mol,  $\bar{D}$  1,59), also eine eher breit verteilte und eine eher eng verteilte Probe. Es wurden jeweils fünf verschiedene Konzentrationen, nämlich 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 und 5,0 g/L, mit dem in Abbildung 53 dargestellten Flussprogramm untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 54 - 57 dargestellt.



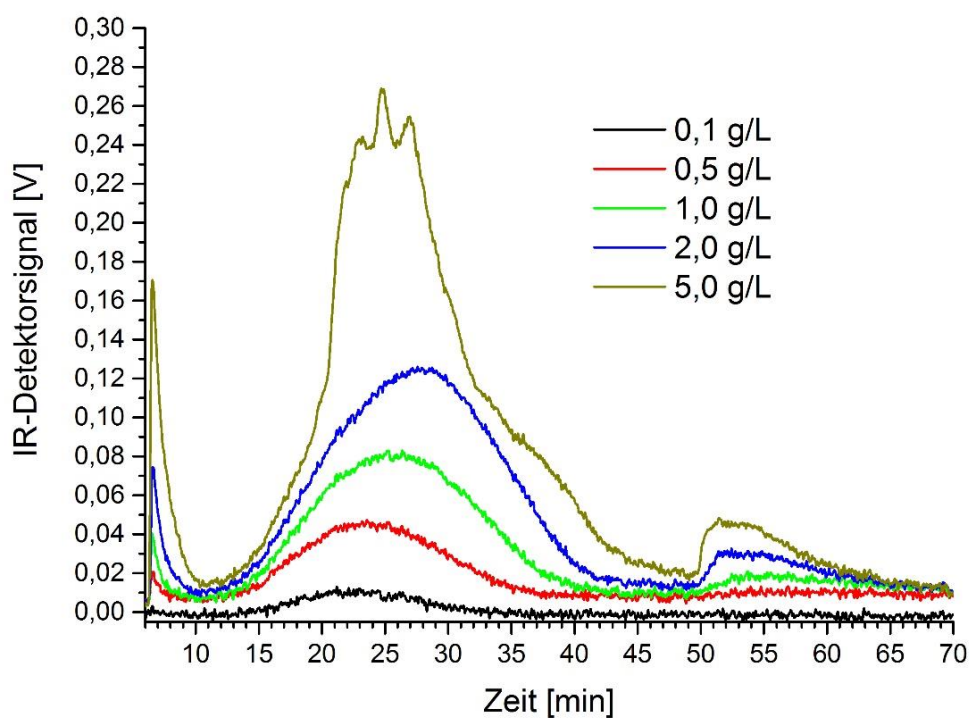
**Abbildung 53:** Flussprogramm, das bei den Untersuchungen zu Überladungseffekten verwendet wurde.



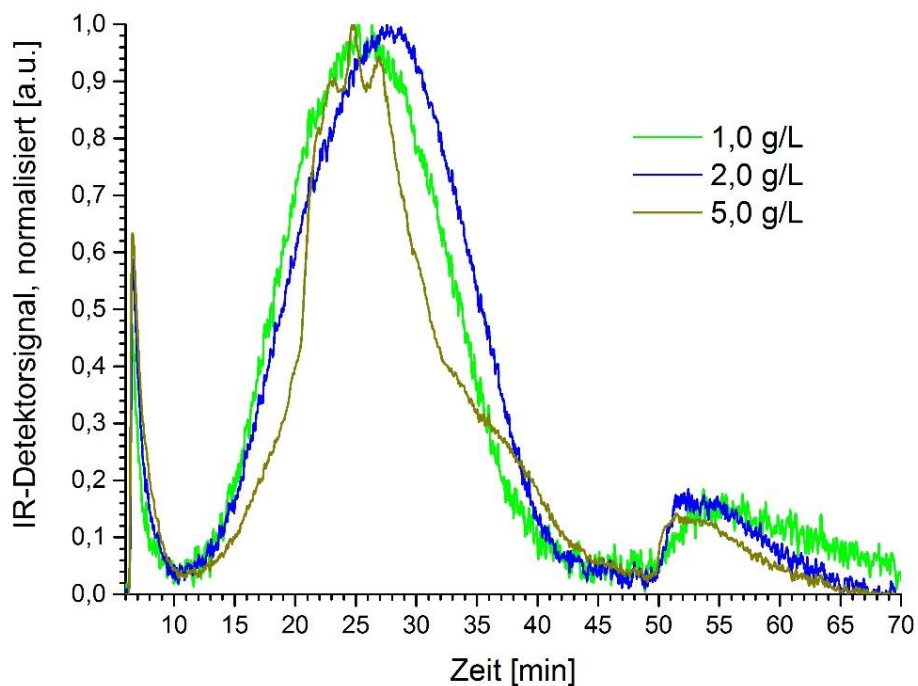
**Abbildung 54:** Analyse von NIST SRM 1496 in fünf verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4.



**Abbildung 55:** Normalisierte Darstellung der Ergebnisse von Analysen von NIST SRM 1496 in vier verschiedenen Konzentrationen.



**Abbildung 56:** Analyse eines PE-Standards ( $M_p$  126 kg/mol) in fünf verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4.

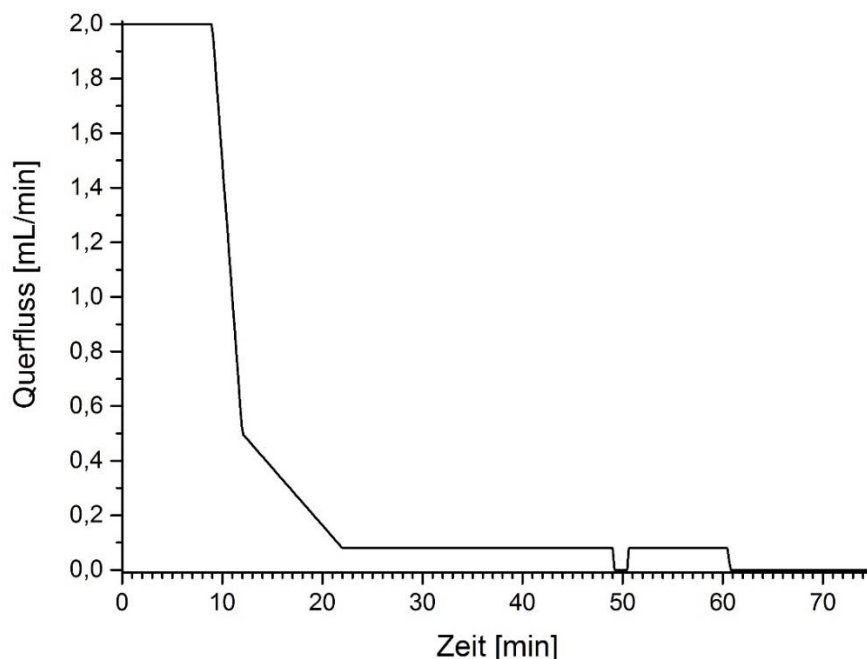


**Abbildung 57:** Analyse eines PE-Standards ( $M_p$  126 kg/mol) in drei verschiedenen Konzentrationen mittels HT-AF4, Ergebnisse dargestellt auf einer normierten Skala.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei einer Konzentration von 2 g/L (wie sie standardmäßig verwendet wurde) leichte Überladungseffekte aufzutreten beginnen. Zumindest bei den Untersuchungen mit NIST SRM 1496 nimmt der Void Peak in Relation zum Probenpeak zudem überproportional zu. Bei den Untersuchungen mit dem eng verteilten Molmassenstandard zeigt sich eher eine Peakverbreiterung und Beeinflussung der Peakform, ebenfalls beginnend mit einer Probenkonzentration von 2 g/L. Weiterhin machen die Ergebnisse deutlich, dass maximal eine Konzentration von etwas weniger als 2 g/L bei Untersuchungen mit der HT-AF4 unter den gewählten Bedingungen eingesetzt werden sollte. Bei geringeren Querflussraten (und damit einer schwächeren Probenkompression) können gegebenenfalls auch höhere Konzentrationen eingesetzt werden. Solche Bedingungen eignen sich jedoch eher für die Untersuchung sehr hochmolekularer Proben, bei denen die maximale Probenkonzentration durch andere Faktoren limitiert wird. So steigt die Viskosität von Lösungen sehr hochmolekularer Polyolefine mit steigender Molmasse und Konzentration schnell an, während die Löslichkeit sinkt. Nach aktuellem Kenntnisstand limitieren eher diese Faktoren die maximal einsetzbaren Konzentrationen, als es Überladungseffekte tun. Gezielte Studien hinsichtlich der maximal sinnvoll einsetzbaren Konzentration bei der Untersuchung von UHMW-Proben unter angepassten Bedingungen könnten jedoch in Zukunft sinnvoll sein.

#### 4.2.3 Analysen von Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie

Um noch einmal die Vorteile, aber auch die Eigenheiten der HT-AF4-Methode herauszustellen, werden diese hier anhand von Analysen von zwei PE-Proben von industriellen Kooperationspartnern verdeutlicht. Dabei handelt es sich zum einen um eine Blend-Probe mit einem Massenanteil von etwa 5 % an UHMW-PE und zum anderen um eine Probe, die einen deutlichen Anteil an Langkettenverzweigungen aufweist. Beide Proben wurden sowohl mittels HT-AF4 als auch mittels HT-SEC untersucht. Bei den Untersuchungen mit beiden Methoden wurde eine identische Probenvorbereitungsprozedur verwendet (vgl. Kapitel 3.3.2). Nur die Zusammensetzung des Lösungsmittels / Laufmittels unterschied sich (SEC: TCB mit Antioxidans (BHT, 1 g/L), AF4: TCB ohne Antioxidans). Bei den HT-AF4-Untersuchungen wurde das in Abbildung 58 dargestellte Flussprogramm verwendet. Dieses erwies sich nach mehreren Iterationen als am besten für die Analyse von unbekannten Proben geeignet. Dabei zeichnet es sich besonders durch ein weitgehend lineares Elutionsverhalten (im selben Sinne wie der Begriff linear in diesem Zusammenhang bei der HT-SEC verwendet wird) aus. In das Flussprogramm wurde auch die in Kapitel 4.2.2.4 beschriebene Unterbrechung des Querflusses inkorporiert.

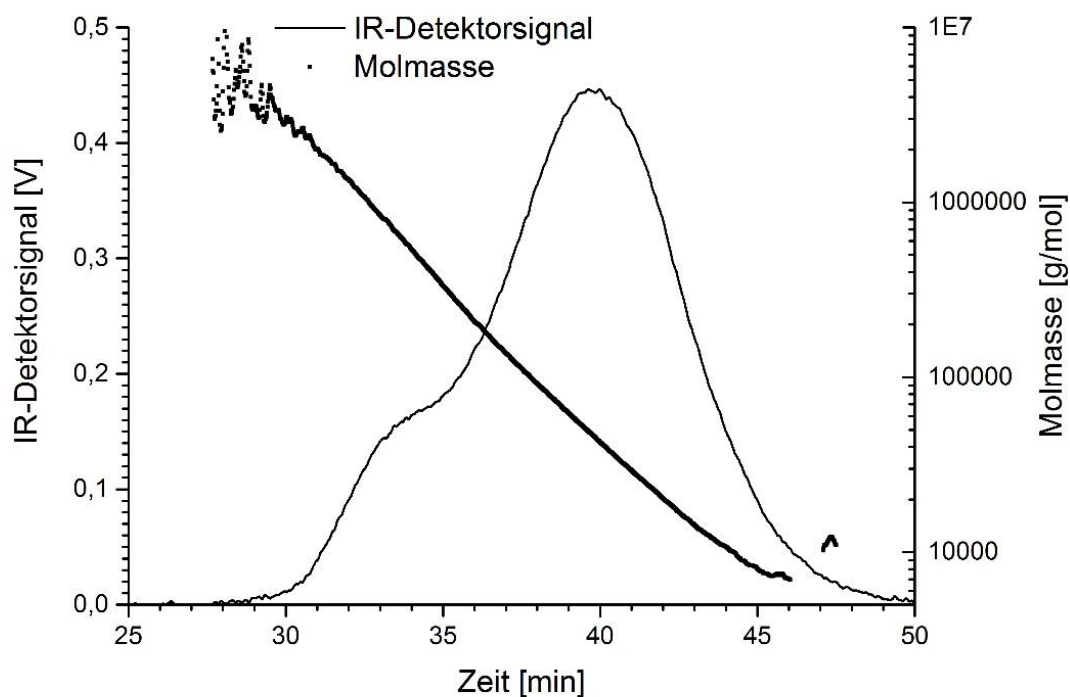


**Abbildung 58:** Flussprogramm das bei der Analyse von Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie verwendet wurde.

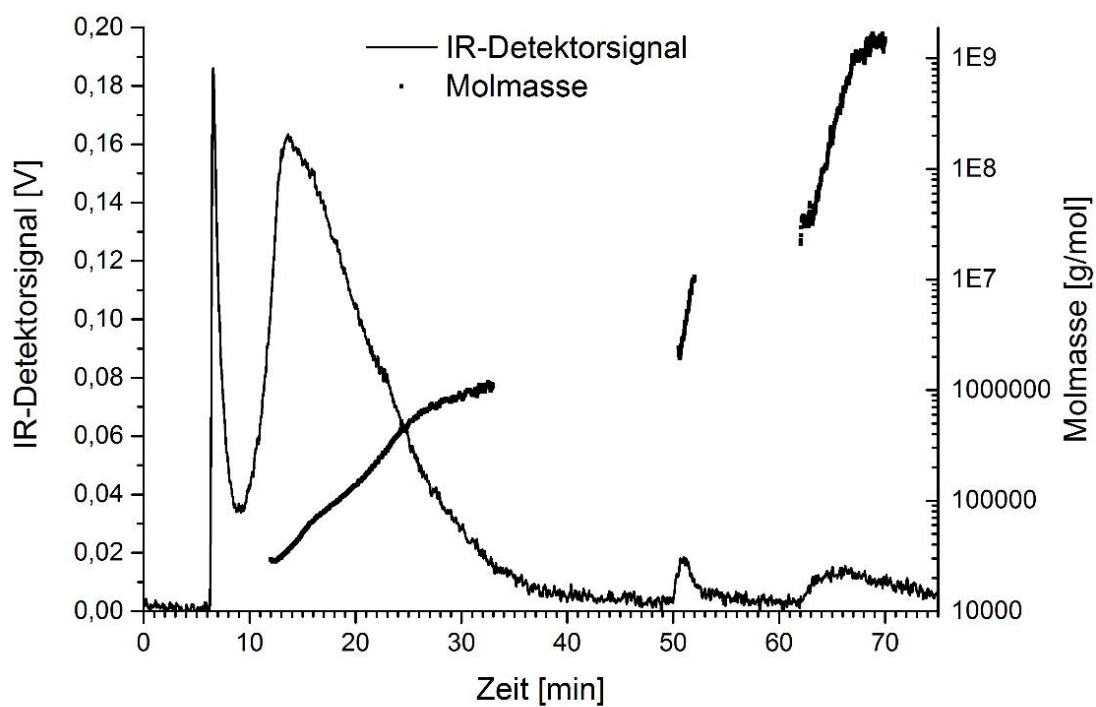
#### 4.2.3.1 Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %

Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse der HT-SEC-Analyse und Abbildung 60 zeigt die Ergebnisse der HT-AF4-Analyse der Probe. Deutlich erkennbar sind die Unterschiede im hochmolekularen Bereich: Während bei der HT-SEC-Untersuchung maximal Molmassen von bis zu  $10^4$  kg/mol gefunden wurden, wurden bei der HT-AF4-Untersuchung Molmassen von mehr als  $10^6$  kg/mol gefunden. Das entspricht einem Unterschied von zwei Größenordnungen! Auch die ermittelten gewichtsmittleren Molmassen unterscheiden sich entsprechend deutlich (SEC: 197 kg/mol, AF4:  $24 \times 10^3$  kg/mol (!)). Der hochmolekulare Anteil der Probe geht bei der HT-SEC schlichtweg durch den Filtereffekt der Einlassfritten und durch Scherabbau während der Trennung verloren. Hier zeigt sich eindrucksvoll, wie sehr bei SEC-Analysen von UHMW-Proben und selbst von Proben, die nur kleine Anteile ultrahochmolekularen Materials enthalten, die ermittelten Molmassen auf Grund von Filtrationseffekten und Scherdegradation von den tatsächlichen Gegebenheiten abweichen können. Dabei ist zusätzlich zu beachten, dass bei der HT-AF4-Untersuchung (anders als bei der HT-SEC-Untersuchung) keine Antioxidantien verwendet wurden (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Daher wurde die Probe, bedingt durch thermooxidativen Abbau, vermutlich in teilweise degradiertem Zustand untersucht. In Anbetracht dieses Aspektes erscheinen die gefundenen Unterschiede zwischen HT-SEC und HT-AF4-Ergebnissen noch bedeutsamer.





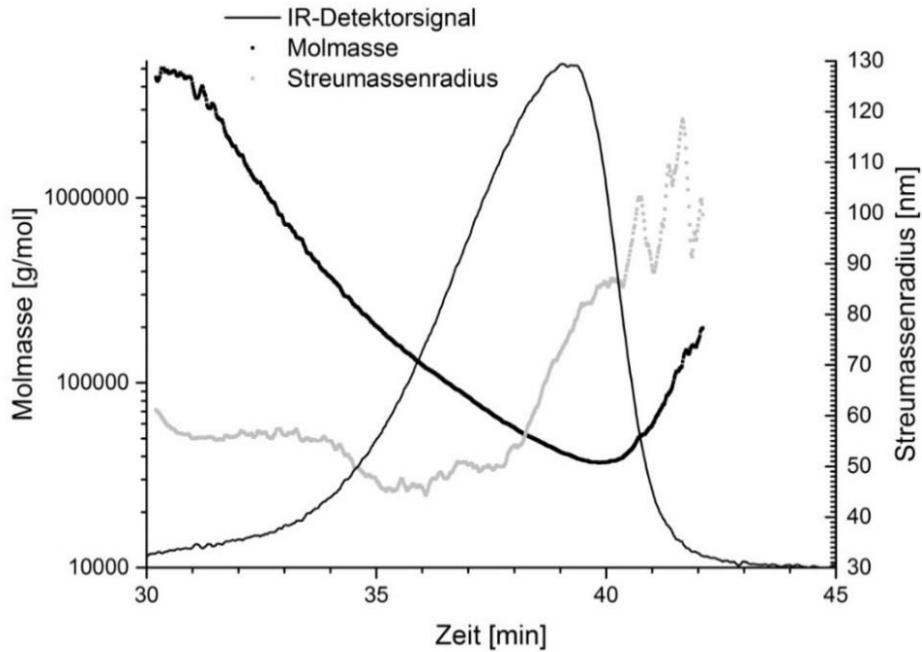
**Abbildung 59:** Ergebnis der HT-SEC-Analyse einer Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %.



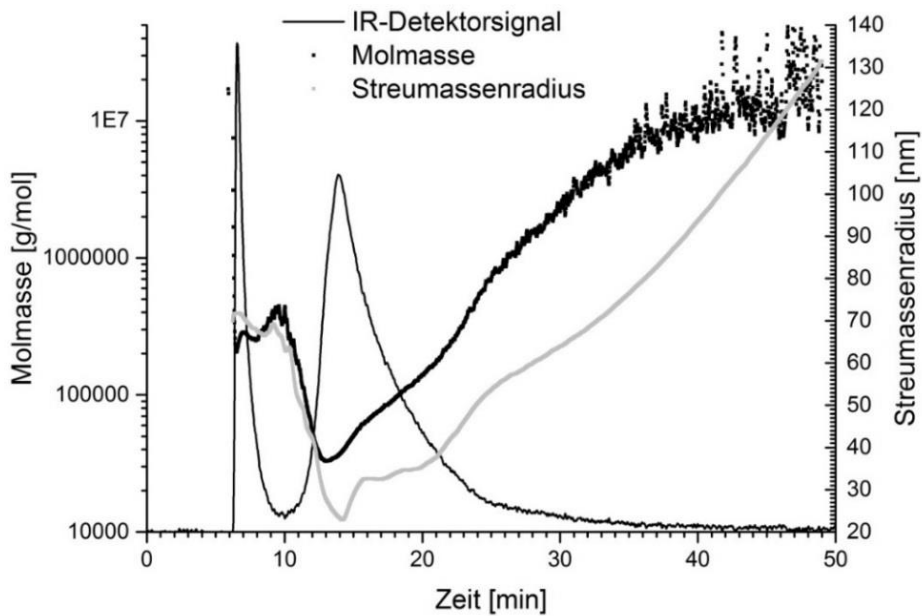
**Abbildung 60:** Ergebnis einer HT-AF4-Analyse einer PE-Probe mit einem UHMWPE-Massenanteil von 5 %.

#### 4.2.3.2 Probe mit Langkettenverzweigungen

Abbildung 61 zeigt die Ergebnisse der HT-SEC-Analyse und Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse der HT-AF4-Analyse der Probe.



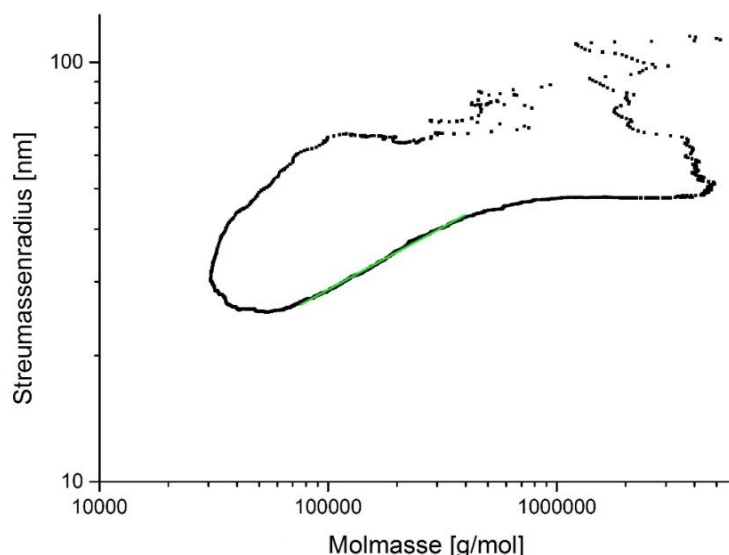
**Abbildung 61:** Ergebnis einer HT-SEC-Analyse einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen.



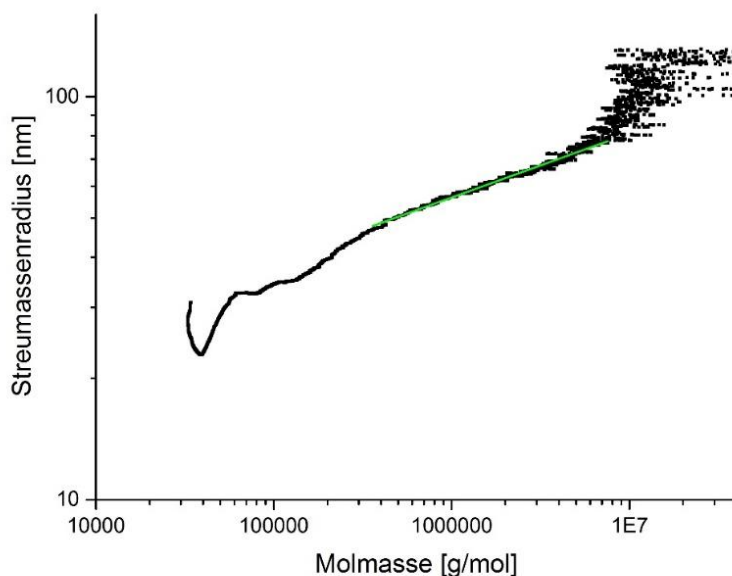
**Abbildung 62:** Ergebnis einer HT-AF4-Analyse einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen.

Die Probe zeigt bei beiden Analysen ein scheinbar abnormes Elutionsverhalten. Bei der HT-SEC sollten sowohl die Radien als auch die Molmassen mit zunehmender Elutionszeit beständig abnehmen. Bei der HT-AF4 sollten hingegen beide Werte beständig zunehmen. Bei Verwendung beider Methoden findet man jedoch erst eine Abnahme der Molmassen und Radien und dann eine Zunahme der Werte. Bei der HT-AF4 ist dies auf den Einfluss des Void Peaks zurückzuführen, der hier ausnahmsweise hinsichtlich Massen und Radien mit ausgewertet wurde. Da kleine Mengen der Probe im Void Peak ungetrennt eluieren kommt es zu einer Coelution mit Material das getrennt wurde und die Molmassen/Radien scheinen zunächst abzunehmen. Erst nachdem das ungetrennte Material eluiert wurde, steigen beide Werte wieder an. Dieser Effekt ist eine der Eigenarten der (HT-)AF4 und tritt bei allen Proben auf. Er ist unabhängig von der Zusammensetzung der Probe.

Bei der HT-SEC ist dies nicht so. Dass hier die Molmassen und Radien gegen Ende der Elution wieder ansteigen, deutet auf Coelution auf Grund der Langkettenverzweigungen der Probe hin. Das langkettenverzweigte Material wird durch einen zusätzlichen Retentionsmechanismus stärker in der Säule zurückgehalten und eluiert später, als dies auf Grund seiner Molmasse bzw. seines Radius zu erwarten wäre (vgl. Kapitel 2.2.3). Damit eluiert es zusammen mit linearem Material geringerer Molmasse, und die Radien und Molmassen können nicht mehr korrekt bestimmt werden. Es handelt sich schließlich um gewichtsmittlere Werte für die Molmassen und z-mittlere Werte für die Radien (vgl. Kapitel 2.3.3).



**Abbildung 63:** Konformationsplot einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen ermittelt aus HT-SEC-Ergebnissen. Die für den grün eingezeichneten Bereich ermittelte Steigung beträgt 0,30.



**Abbildung 64:** Konformationsplot einer PE-Probe mit Langkettenverzweigungen ermittelt aus HT-AF4-Ergebnissen. Die für den grün eingezeichneten Bereich ermittelte Steigung beträgt 0,17.

Dass es sich bei der untersuchten Probe um eine langkettenverzweigte Probe handelt, ließ sich sowohl bei der AF4-Untersuchung als auch bei der SEC-Untersuchung zweifelsfrei nachweisen. In den Konformationsplots wurden Steigungen deutlich unterhalb von 0,588 (dem Erwartungswert für eine lineare Probe, vgl. Kapitel 2.1.2) erhalten. Der Konformationsplot für die HT-SEC-Ergebnisse ist in Abbildung 63 und derjenige für die HT-AF4-Ergebnisse ist in Abbildung 64 dargestellt. Auffällig ist die charakteristische Form des Konformationsplots, der bei der SEC-Untersuchung erhalten wurde. Diese ist typisch für langkettenverzweigte Proben.

#### 4.2.4 Fazit

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Schwierigkeiten, die bei der ersten Implementation der HT-AF4-Methode noch auftraten, durch die Entwicklung von SGHT-Membranen vollkommen überwunden wurden: Die Routinetauglichkeit der Methode kann nunmehr eindeutig bestätigt werden. SGHT-Membranen erreichten im Rahmen der Untersuchungen Einsatzzeiten von etwa einem halben bis einem Jahr. Dabei war das Retentionsverhalten reproduzierbar und weitgehend konstant. Unter optimalen Bedingungen und im Routineeinsatz ist davon auszugehen, dass die Membranen auch länger eingesetzt werden können.

Bei den Untersuchungen traten mehrere teils unerwartete Phänomene zu Tage. Zwei davon ließen sich bereits erklären und können als Eigenheit der Methode ohne wesentliche Auswirkungen auf ihre Nützlichkeit angesehen werden (Void Peaks, Kapitel 4.2.2.2, Überladungseffekte, Kapitel 4.2.2.5). Zwei weitere Phänomene benötigen noch eine eingehendere Untersuchung, bevor klar ist, wie zukünftig am besten mit diesen umzugehen ist (Elutionsverhalten von Antioxidantien, Kapitel 4.2.2.1, nacheluierendes Material, Kapitel 4.2.2.4). Sie sollten aber beherrschbar sein. Ein letztes Phänomen (minimal mögliche Querflüsse, Kapitel 4.2.2.3) bedarf technischer Verbesserungen um es zu beseitigen. Bezüglich der drei letztgenannten Phänomene besteht noch Entwicklungspotenzial, das in weiteren Untersuchungen ausgelotet werden kann. Bereits zum Abschluss dieser Arbeit konnte noch einmal eindeutig dargelegt werden für welche Anwendungsszenarien die HT-AF4 am besten geeignet ist. Dazu wurden Untersuchungen an Proben von Kooperationspartnern aus der Industrie durchgeführt.

## 5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Es wurden 63 verschiedene Lösungsmittel für Polyolefine identifiziert und hinsichtlich ihrer Trübungstemperaturen ( $T_{CP}$ ) untersucht. Auf diese Weise wurde ihre relative thermodynamische Qualität bestimmt. Die gewonnenen Erkenntnisse eröffnen völlig neue Möglichkeiten im Bereich der Hochtemperaturwechselwirkungschromatographie mit Lösungsmittelgradient (HT-SGIC), denn die Trennleistung und Trenncharakteristika der HT-SGIC hängen stark von den verwendeten Lösungsmitteln ab.

Die ermittelten  $T_{CP}$  korrelieren mit alternativen Indikatoren für die relative thermodynamische Qualität von Lösungsmitteln ( $\theta$ -Temperatur, Mark-Houwink-Exponent  $\alpha$ ). Dabei sind  $T_{CP}$ -Messungen gegenüber diesen Indikatoren ein weitaus praktischeres Tool zum Screening von Lösungsmitteln und wesentlich universeller einsetzbar. Ersteres belegt auch die vergleichsweise geringe Anzahl von in der Literatur angegebenen Werten für die  $\theta$ -Temperatur und  $\alpha$ .

Die Erkenntnisse, die bei den  $T_{CP}$ -Untersuchungen gewonnen wurden, wurden genutzt, um eine Auswahl an Lösungsmitteln zu treffen, die geeignet scheinen 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) als Standardlösungsmittel für die Hochtemperatur-Größenausschlusschromatographie (HT-SEC) zukünftig zu ersetzen. Da dabei ein Verdampfungslichtstredetektor (ELSD) als alternativer Detektor eingesetzt werden soll, wurde unter Verwendung dieser Lösungsmittel zunächst die Abhängigkeit des ELSD-Signals von der Molmasse von linearem Polyethylen (HDPE) und isotaktischem Polypropylen (*it*-PP) untersucht. Die Untersuchungen zeigten durchgehend lineare Korrelationen zwischen der Molmasse der Polymere und dem ELSD-Signal. Die Korrelationen unterschieden sich aber von Lösungsmittel zu Lösungsmittel in ihrer Steigung. Einige der Lösungsmittel zeigten nur eine sehr geringe Steigung (geringe Abhängigkeiten zwischen Signalintensität und Molmasse). Diese kamen somit als alternative Lösungsmittel für die HT-SEC in Frage und wurden bei den darauffolgenden Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Copolymeren auf die erhaltenen Signalintensitäten verwendet. Bei den Untersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung zeigten sich keine ausgeprägten Abhängigkeiten zwischen dieser und der Signalintensität. Allerdings wurden teils deutliche Unterschiede zwischen den Signalintensitäten für Homopolymere (HDPE, *it*-PP) im Vergleich zu den entsprechenden Copolymeren (Ethylen-Propylen-Copolymere) beobachtet. Die gefundenen Abhängigkeiten der Signalintensitäten haben, ebenso wie die Erkenntnisse zur thermodynamischen Qualität verschiedener Lösungsmittel für Polyolefine, besondere Bedeutung für die Hochtemperaturwechselwirkungschromatographie mit Lösungsmittelgradient (HT-SGIC). Sie lassen quantitative Bestimmungen mit dieser Methode auch weiterhin unwahrscheinlich erscheinen, denn eine dafür notwendige Kalibration des Verdampfungslichtstredetektors

(ELSD) würde ein multifaktorielles Problem darstellen. Schließlich wird das Signal des ELSD vom verwendeten Lösungsmittel, sowie in manchen Lösungsmitteln von der Molmasse und teilweise (Homopolymere im Vergleich zu Copolymeren) von der chemischen Zusammensetzung der Proben beeinflusst (vgl. auch [43]).

Für die HT-SEC stellen diese Abhängigkeiten ein weitaus geringeres Problem dar, da nur ein Lösungsmittel verwendet wird. Dieses kann so gewählt werden, dass keine Abhängigkeit von der Molmasse (und idealerweise der chemischen Zusammensetzung) vorliegt. Mischungen aliphatischer Verbindungen (z. B. Cobersol B63 oder Shellsol T) erscheinen sowohl unter diesen Aspekten als auch auf Grund ihrer geringen Toxizität und hohen Wirtschaftlichkeit als am besten geeignet um TCB zu ersetzen. Eine gewisse Schwierigkeit stellt dabei noch die Tatsache dar, dass Polystyrol, welches bei HT-SEC-Untersuchungen typischerweise als Kalibrierstandard eingesetzt wird, in den genannten Lösungsmitteln nicht löslich ist. Hier müssen passende Alternativen gefunden werden. Weiteres Optimierungspotential besteht hinsichtlich der Reproduzierbarkeit von Untersuchungen mit alternativen Lösungsmitteln.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Routinetauglichkeit der Hochtemperatur-Asymmetrischer-Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (HT-AF4) als alternativer Größenseparationsmethode für Polyolefine. Bei der HT-AF4 werden Proben durch einen Strömungsgradienten in einem Kanal getrennt. Um zu verhindern, dass Probenmoleküle auf unerwünschte Weise den Kanal verlassen werden Membranen benötigt. In früheren Untersuchungen zeigten sich diese hinsichtlich ihrer Stabilität und auf Grund einer zu hohen und nicht reproduzierbaren Durchlässigkeit für Probenmoleküle problematisch. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher neu entwickelte, so genannte Hochtemperatur-Membranen der zweiten Generation (SGHT-Membranen) hinsichtlich ihrer Routinetauglichkeit untersucht. Die Untersuchungen zeigen, dass SGHT-Membranen die Membranen der ersten Generation in allen untersuchten Punkten (Stabilität, Retentionskapazität und deren Reproduzierbarkeit sowie allgemeine Robustheit) deutlich übertreffen. Mit einer Lebensdauer von rund einem Jahr sind sie zudem in Hinblick auf die Langzeitstabilität HT-SEC-Säulen vollkommen gleichgestellt.

In Bezug auf die Eigenschaften der eingesetzten Membranen ist die Routinetauglichkeit der HT-AF4 somit gegeben. Jedoch zeigten sich bei den Experimenten mit der HT-AF4 verschiedene Phänomene, die genauerer Untersuchung bedurften. Eines dieser Phänomene waren Void Peaks (Elution von unvollständig getrenntem Probenmaterial zu Beginn einer Analyse). Im Hinblick auf diese konnte gezeigt werden, dass das Phänomen zwar die Trennung im niedermolekularen Bereich beeinträchtigt, aber für die generelle Funktion der Methode keine nennenswerte Bedeutung hat.

Anders verhält es sich mit den Erkenntnissen, die zur Verwendung von Antioxidantien bei der HT-AF4 gewonnen wurden. Hier zeigte sich, dass ein Einsatz von Antioxidantien (obwohl

notwendig und sinnvoll im Hinblick auf die Untersuchung von Proben ultrahoher Molmasse) nicht ohne Weiteres möglich ist. Die verwendeten Antioxidantien wirkten sich stark auf die Basislinie des verwendeten Konzentrationsdetektors (Infrarot-Detektor) aus. Dies deutet auf physikochemische Wechselwirkungen mit der Membran hin, deren (vor allem langfristige) Folgen noch nicht endgültig abgeschätzt werden können. Hier sind weitere (Langzeit-)Untersuchungen notwendig, um zu klären welche Antioxidantien zukünftig am besten eingesetzt werden oder welche Alternativen genutzt werden sollten.

Ein weiteres Phänomen, das näher untersucht wurde war das Phänomen des nacheluierenden Materials. Der Begriff bezieht sich auf geringe Mengen Probenmaterial die (unabhängig von der untersuchten Probe) erst nach Abschalten des so genannten Querflusses und damit nach Abschalten der trennenden Kraft eluieren. Bisher wurde das Phänomen in der Literatur nicht beschrieben. Wahrscheinlich ist es auf eine mechanische Wechselwirkung zwischen Membran und Probenmolekülen zurückzuführen. Davon ist insbesondere der hochmolekulare Anteil einer Probe betroffen, da dieser am ehesten in Membrannähe gelangt. Inwieweit es nötig ist das Phänomen zu eliminieren bedarf weiterer Untersuchungen. Ein möglicher Ansatz hierzu wären Optimierungen an den verwendeten Pumpen um den Einsatz geringerer Querflüsse / einer geringeren Trennkraft zu ermöglichen.

Trotz des Vorhandenseins der genannten Phänomene ließ sich der Stellenwert der HT-AF4 für die Größencharakterisierung von extrem hochmolekularen aber auch langkettenverzweigten Polyolefinen erneut eindrucksvoll unter Beweis stellen. Die grundsätzlichen Voraussetzungen für einen routinemäßigen Einsatz der Methode in der Polyolefin-Analytik, hinsichtlich der Stabilität und Retentionseigenschaften der eingesetzten Membranen, sind nun definitiv gegeben. Um die mit der Methode erreichbaren Erkenntnisgewinne vollumfänglich nutzen zu können und so Entwicklungen im Bereich von Spezialpolyolefinen voranzutreiben, sollten weitere Möglichkeiten untersucht werden um die Methode zu optimieren. Neben Untersuchungen zum Einsatz von Antioxidantien und zum Phänomen des nacheluierenden Materials betrifft dies vor allem die gezielte Ausnutzung der flexiblen Trennkraft der Methode welche vom Querfluss bestimmt wird.



## 6. Literaturverzeichnis

1. U. Romano, F. Garbassi, *Pure Appl. Chem.* 72 (**2000**) 1383.
2. P. Viswanathan, Global Polyolefins Outlook, SGC Seminar Dubai **2009**, [www.icis.com](http://www.icis.com).
3. New Industry Outlooks for Polyethylene and Polypropylene, [www.chemsystems.com](http://www.chemsystems.com).
4. G. D. Smith, K. Karlsson, U. W. Gedde, *Polym. Eng. Sci.* 32 (**1992**) 658.
5. B. Stamm, *Kunststoffe* 10 (**2008**) 115.
6. E. Grams, E. Gaube, *Angew. Chem.* 67 (**1955**) 548.
7. S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, *Chem. Rev.* 57 (**1957**) 665.
8. J. Y. Shin, J. Y. Park, C. Liu, J. He, S. C. Kim, *Pure Appl. Chem.* 77 (**2005**) 801.
9. A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. J. Barham, G. Goldbeck-Wood, *Mater. Sci.* 29 (**1994**) 2579.
10. P. S. M. Barbour, M. H. Stone, J. Fisher, *Biomaterials* 20 (**1999**) 2101.
11. A. Wang, D. C. Sun, C. Stark, J. H. Dumbleton, *Wear* 181-183 (**1995**) 241.
12. R. D. Grafton, D. L. Lyon, B. Hallet, *US-Patent US006716234B2*.
13. T. Otte, H. Pasch, T. Macko, R. Brüll, F. J. Stadler, J. Kaschta, F. Backer, M. Buback, *J. Chromatogr. A* 1218 (**2011**) 4257.
14. D. Firouzi, D. Foucher, H. Bougherara, P. Agrawal, *US-Patent US2013/0295808A1*.
15. G. Guofang, Y. Huayong, F. Xin, *Wear* 256 (**2004**) 88.
16. T. Otte: *Charakterisierung von ultrahochmolekularen Polyolefinen mit Asymmetrischer Fluss-Feldflussfraktionierung und Größenausschlusschromatographie*, Diss. Darmstadt **2010**.
17. L. C. Wang, M. K. Harvey, J. C. Ng, U. Scheunemann, *J. Power Sources* 73 (**1998**) 74.
18. J. Curran, M. Pelonzi, *US-Patent US2011/0097021A1*
19. G. C. Weedon, C. P. Weber Jr., K. C. Harding, *US-Patent US7,470,459 B1*
20. A. Striegel, W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. Bly, Eds., *Modern Size Exclusion Chromatography*. New York, Wiley, **2009**.

21. ASTM Standard D6474 - 12, " Standard Test Method for Determining Molecular Weight Distribution and Molecular Weight Averages of Polyolefins by High Temperature Gel Permeation Chromatography," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, DOI: 10.1520/D6474-12.
22. D. Lecacheux, J. Lesec, C. Quivoron, *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 4867.
23. T. Macko, R. Brüll, Y. Zhu, Y. Wang, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 3446.
24. T. Macko, R. Brüll, H. Pasch, *Chromatographia* 57 (2003) S-39.
25. H. Pasch, M. I. Malik, T. Macko, *Adv. Polym. Sci.* 251 (2012) 77.
26. W. N. Beyer, *Bull. Environ. Contam. and Toxicol.* 57 (1996) 729.
27. D. L. Gustafson, M. E. Long, R. S. Thomas, S. A. Benjamin, R. S. H. Yang, *Toxicol. Sci.* 53 (2000) 245.
28. D. L. Gustafson, A. L. Coulson, L. Feng, W. A. Pott, R. S. Thomas, L. Chubb, S. A. Saghir, S. A. Benjamin, R. S. Yang, *Cancer Lett.* 129 (1998) 39.
29. D. Henschler, *Gew. Chem.* 106 (1994) 1997.
30. K. S. Khera, D. C. Villeneuve, *Toxicology* 5 (1975) 117.
31. B. Rao, S. T. Balke, T. H. Mourey, T. C. Schunk, *J. Chromatogr. A* 755 (1996) 27.
32. C. Taeratanachi, J. A. Crowther, J. F. Johnson, *Org. Coat. Plast. Chem.* 40 (1979) 57.
33. J. H. Ross, M. E. Castro, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 21 (1968) 143.
34. R. Chiang, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 8 (1965) 295.
35. J. Horská, J. Stejskal, P. Kratchovíl, *J. Appl. Polym. Sci.* 24 (1979) 1845.
36. A. Boborodea, F. Collignon, A. Brookes, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 20 (2015) 316.
37. S. Cheruthazhekatt, N. Mayo, B. Monrabal, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 2165.
38. R. Chitta, R. Brüll, T. Macko, V. Monteil, C. Boisson, E. Grau, A. Leblanc, *Macromol. Symp.* 298 (2010) 191.
39. R. Cong, A. W. deGroot, A. Parrott, W. Yau, L. Hazlitt, R. Brown, M. Cheatham, M. D. Miller, Z. Zhou, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 108.

40. B. Monrabal, N. Mayo, R. Cong, *Macromol. Symp.* 312 (2012) 115.
41. A. Albrecht, R. Brüll, T. Macko, F. Malz, H. Pasch, *Macromol. Chem. Phys.* 210 (2009) 1319.
42. D. Mekap, T. Macko, R. Brüll, R. Cong, A. W. deGroot, A. Parrott, P. J. C. H. Cools, W. Yau, *Polymer* 54 (2013) 5518.
43. J. H. Arndt, T. Macko, R. Brüll, *J. Chromatogr. A* 1310 (2013) 1.
44. N. C. Megoulas, M. A. Koupparis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 35 (2005) 301.
45. T. H. Mourey, L. R. Oppenheimer, *Anal. Chem.* 56 (1984) 2427.
46. M. Righezza, G. Guiochon, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 11 (1988) 1967.
47. S. Podzimek, T. Vlcek, C. Johann, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 1588.
48. A. W. de Groot, W. J. Hamre, *J. Chromatogr.* 648 (1993) 33.
49. H. Pasch, A. C. Makan, H. Chirowodza, N. Ngaza, W. Hiller, *Anal. Bioanal. Chem.* 406 (2014) 1585.
50. S. Podzimek, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 81.
51. E. P. C. Mes, H. de Jonge, T. Klein, R. R. Welz, D. T. Gillespie, *J. Chromatogr. A* 1154 (2007) 319.
52. T. Otte, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch, T. Klein, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010) 722.
53. M. E. Miller, J. C. Giddings, *J. Micromol. Sep.* 10 (1998) 75.
54. D. J. Frater, J. W. Mays, C. Jackson, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35 (1997) 141.
55. S. Podzimek, *Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation*. Hoboken (New Jersey) John Wiley & Sons Inc., 2011.
56. J. C. Giddings, *Science* 260 (1993) 1456.
57. T. Otte, H. Pasch, R. Brüll, T. Macko, *Macromol. Chem. Phys.* 212 (2011) 401.
58. E. Bamberger, F. Tschirner, *Ber.* 33 (1900) 959.
59. H. von Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 2643.
60. M. W. Perrin, *Research (London)* 6 (1953) 111.

61. E. W. Fawcett, R. O. Gibson, M. W. Perrin, *Chem. Abstracts* 33 (1939) 5552.
62. E. Groppo, A. Damin, F. Bonino, A. Zecchina, S. Bordiga, C. Lamberti, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2019.
63. K. Ziegler, *Belg. Patent* 533 362 (1953).
64. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* 67 (1955) 426.
65. G. Natta, P. Pino G. Mazzanti, *Chem. Abstr.* 78 (1973) 148866.
66. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 1413.
67. T. C. M. Chung, *Functionalization of Polyolefins*, Academic Press, London, UK (2002).
68. G. Natta, *Angew. Chem.* 68 (1956) 393.
69. S. H. Kim, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5519.
70. J. J. A. Dusseault, C. C. Hsu, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* 33 (1993) 103.
71. P. Galli, P. Barbé, G. Guidetti, R. Zannetti, A. Marigo, M. Bergozza, A. Fichera, *Eur. Polym. J.* 19 (1983) 19.
72. R. Gerbasi, A. Marigo, A. Martorana, R. Zannetti, G. Guidetti, G. Baruzzi, *Eur. Polym. J.* 20 (1984) 967.
73. P. C. Barbé, G. Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.* 81 (1987) 1.
74. P. Cossée, *J. Catal.* 3 (1964) 80.
75. E. J. Arlman, P. Cossée, *J. Catal.* 3 (1964) 99.
76. B. M. Grievesson, *Makromol. Chem.* 84 (1965) 93.
77. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6355.
78. W. Kaminsky, A. Funck, H. Hahnsen, *Dalton Trans.* (2009) 8803.
79. B. Jongsomjit, P. Kaewkrajang, T. Shiono, P. Praserttham, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7959.
80. F. Ghiotto, C. Pateraki, J. Tanskanen, J. R. Severn, N. Luehmann, A. Kusmin, J. Stellbrink, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Organometallics* 32 (2013) 3354.
81. M. Yamazaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 81.

82. J. P. Hogan, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* 8 (1970) 2637.
83. J. Janzen, R. H. Colby, *J. Mol. Struct.* 485 - 486 (1999) 569.
84. F. A. Bovey, F. C. Schilling, F. L. MacCrackin, H. L. Wagner, *Macromolecules* 9 (1976) 76.
85. A. M. Striegel, M. R. Kreijsa, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 38 (2000) 3120.
86. A. H. Willbourn, *J. Polym. Sci.* 34 (1959) 569.
87. C. Liu, J. Wang, J. He, *Polymer* 43 (2002) 3811.
88. K. Cho, B. H. Lee, K. M. Hwan, H. Lee, S. Choe, *Polym. Eng. Sci.* 38 (1998) 1969.
89. Y. T. Shieh, C. M. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 3404.
90. J. E. Mark (Ed.), *The Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, USA (1999).
91. D. M. Simpson, G. A. Vaughan, in: *"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"* John Wiley and Sons, Hobokoken, USA.
92. M. Zhang, D. T. Lynch, S. E. Wanke, *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (2000) 960.
93. L. Wild, T. R. Ryle, D. C. Knobloch, I. R. Peat, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20 (1982) 441.
94. J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Macromol. Theory Simul.* 4 (1995) 305.
95. B. Monrabal, J. Blanco, J. Nieto, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 37 (1999) 89.
96. B. Monrabal, *Macromol. Symp.* 110 (1996) 81.
97. J. B. P. Soares, B. Monrabal, J. Nieto, J. Blanco, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1917.
98. T. Macko, R. Brüll, R. G. Alamo, Y. Thomann, V. Grumel, *Polymer* 50 (2009) 5443.
99. T. Macko, R. Brüll, Y. Wang, *Polymer Preprints* 50 (2009) 228.
100. Y. Yu, D. C. Rohlfig, *Macromol. Symp.* 330 (2013) 92.
101. Y. Yu, P. Deslauriers, D. C. Rohlfig, *Polymer* 46 (2005) 5165.
102. J. C. Le Guillou, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 95.

103. P. J. Wyatt, *Anal. Chim. Acta* 272 (1993) 1.
104. A. C. Makan, T. Otte, H. Pasch, *Macromolecules* 45 (2012) 5247.
105. J. Porath, P. Flodin, *Nature (London, U. K.)* 183 (1959) 1657.
106. J. C. Giddings, *Sep. Sci.* 1 (1966) 123.
107. H. G. Barth, B. E. Boyes, C. Jackson, *Anal. Chem.* 68 (1996) 445R.
108. D. Berek, *J. Sep. Sci.* 33 (2010) 315.
109. C. Stretch, G. Allen, *Polymer* 2 (1961) 151.
110. A. C. de Kok, A. C. Oomens, *J. Liq. Chromatogr.* 5 (1982) 807.
111. H. Benoit, P. Rempp, Z. Grubisic, *Polym. Lett.* 5 (1967) 753.
112. D. Jadraque, J. M. Pereña, *Makromol. Chem.* 186 (1985) 1263.
113. R. Houwink, *J. Prakt. Chem.* 157 (1940) 15.
114. W. Kuhn, *Angew. Chem.* 49 (1936) 858.
115. M. Kurata, Y. Tsonaskima in: "Polymer Handbook", 3rd ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., J. Wiley & Sons, New York, 1989, p. VII-47.
116. J. J. Gunderson, J. C. Giddings, *Anal. Chim. Acta* 189 (1986) 1.
117. J. C. Giddings, G. Karaiskakis, K. C. Caldwell, M. N. Myers, *J. Colloid Interface Sci.* 92 (1983) 66.
118. J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers, *Science* 193 (1976) 1244.
119. J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.* 20 (1985) 749.
120. J. A. Joensson, A. Carlshaf, *Anal. Chem.* 61 (1989) 11.
121. K. G. Wahlund, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* 59 (1987) 1332.
122. W. Fraunhofer, G. Winter, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 58 (2004) 369.
123. S. Mao, C. Augsten, K. Mäder, T. Kissel, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 45 (2007) 736.
124. W. J. Cao, M. N. Myers, P. S. Williams, J. C. Giddings, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 4 (1998) 407.
125. J. Kuntsche, C. Decker, A. Fahr, *J. Sep. Sci.* 35 (2012) 1993.

126. O. Geiss, C. Cascio, D. Gilliland, F. Franchini, J. Barrero-Moreno, *J. Chromatogr. A* 1321 (2013) 100.
127. S. Juna, P. A. Williams, S. Davies, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 1384.
128. P. Reschiglian, D. C. Rambaldi, A. Zattoni, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 197.
129. M. Wagner, C. Pietsch, L. Tauhardt, A. Schallon, U. S. Schubert, *J. Chromatogr. A* 1325 (2014) 195.
130. B. Wittgren, K. G. Wahlund, *J. Chromatogr. A* 791 (1997) 135.
131. V. Grinshpun, K. F. O'Driscoll, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984) 1071.
132. J. C. Giddings, *Adv. Chromatogr.* 20 (1982) 217.
133. J. G. Rooney, G. VerStrate in: "*Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials*" Vol. 3, J. Cazes, Ed., Marcel Dekker, New York, USA, 1981, S. 207.
134. T. Otte, T. Klein, R. Brüll, T. Macko, H. Pasch, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 4240.
135. V. Khanvilkar, A. Chitnis, A. Shirode, V. Kadam, *Int. J. Res. Pharm. Chem.* 2 (2012) 66.
136. N. Aust, K. Lederer, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 3 (1997) 219.
137. A. Beer, *Ann. Phys. Chem.* 86 (1852) 78.
138. A. Ortín, E. López, B. Monrabal, J. R. Torres-Lapasió, M. C. García-Álvarez-Coque, *J. Chromatogr. A* 1257 (2012) 66.
139. A. Ortín, B. Monrabal, J. Montesinos, P. del Hierro, *Macromol. Symp.* 282 (2009) 65.
140. R. Schultz, H. Engelhardt, *Chromatographia* 29 (1990) 517.
141. M. Andersson, B. Wittgren, K. G. Wahlund, *Anal. Chem.* 75 (2003) 4279.
142. C. S. Myers, *J. Polym. Sci.* 13 (1954) 549.
143. J. N. Hay, M. Wiles, *British Polym. J.* 10 (1978) 181.
144. A. J. van Reenen, M. Brand, E. G. Rohwer, P. Walters, *Macromol. Symp.* 46 (2009) 25.
145. C. Li Pi Shan, W. A. deGroot, L. G. Hazlitt, D. T. Gillespie, *Polymer* 46 (2005) 11755.
146. A. J. van Reenen, E. G. Rohwer, P. Walters, M. Lutz, M. Brand, *J. Appl. Polym. Sci.* 109 (2008) 3238.

147. S. Cheruthazhekatt, D. D. Roberstson, M. Brand, A. J. van Reenen, H. Pasch, *Anal. Chem.* 85 (2013) 7019.
148. D. R. Lide Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed.*, CRC Press, Boca Raton, 1995, p. 15-14 ff.
149. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.*, CRC Press, Boca Raton, 2005.
150. V. A. Rabinovic, Z. J. Chavin, *Strucna Chemická Prirucka (in Tschechisch)*, SNTL, Prag, 1985, p. 368f.
151. J. W. Teh, A. Rudin, J. C. Keung, *Adv. Polym. Technol.* 13 (1994) 1.
152. R. Brüll, V. Grumel, H. Pasch, G. Raubenheimer, R. Sanderson, U. M. Wahner, *Macromol. Symp.* 178 (2002) 81.
153. P. R. Sundaranjan, in: "*Physical Properties of Polymers Handbook*", 2nd ed., J. E. Mark, Ed., Springer, New York, 2007, 259ff.
154. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
155. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, Eds. *Polymer Handbook*, J. Wiley & Sons, Hoboken 1999.
156. R. Chiang, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 2348.
157. A. Nakajima, F. Hamada, S. Hayashi, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 15 (1966) 285.
158. A. Nakajima, H. Hujiwara, F. Hamada, *J. Poly. Sci., Part A-2* 4 (1966) 507.
159. M. Helmstedt, M. Bohdanecky, J. Stejskal, *Polymer* 42 (2001) 4163.
160. M. Kurata, Y. Tsonaskima, in: "*Polymer Handbook*", 3rd ed., J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., J. Wiley & Sons, New York, 1989 p. VII-47.
161. J. Dostál, V. Bártlová, *Plasty Kauc. (in tschechisch)* 23 (1986) 172.
162. W. Zeng, Y. Du, H. L. Frisch, in: "*Physical Properties of Polymers Handbook*", 2nd ed., J.E. Mark, Ed., Springer, New York, 2007, 305 ff.
163. H. L. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (1985) 611.
164. H. L. Wagner, C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 11 (1973) 1189.
165. A. Nakajima, A. Saijo, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 6 (1968) 735.



166. J. W. Mays, N. Hadjichristidis, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 28 (1988) 371.
167. H. M. Moon, I. Park, Y. Kim, *J. Chromatogr. A* 813 (1998) 91.
168. D. M. Mitrano, A. Barber, A. Bednar, P. Westerhoff, C. P. Higgins, J. F. Ranville, *J. Anal. At. Spectrom.* 27 (2012) 1131.
169. Q. Du, M. E. Schimpf, *Anal. Chem.* 74 (2002) 2478.

Jan-Hendrik Arndt  
Rektor-Plum-Weg 12  
55122 Mainz

13.10.2015

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 13.10.2015

Jan-Hendrik Arndt

13.10.2015

Rektor-Plum-Weg 12  
55122 Mainz

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 13.10.2015

# Werdegang

**Adresse** Rektor-Plum-Weg 12  
55122 Mainz

**Geboren am** 02.01.1986 in Hildesheim

## Schulbildung

08/1994 bis 06/2005 Gymnasium Andreanum, Hildesheim

## Studium

10/2005 bis 03/2006 Studium der Humanmedizin an der medizinischen Hochschule Hannover

10/2006 bis 10/2011 Studium der Chemie an der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz  
Abschluss: Diplom  
Thema der Diplom-Arbeit: *„Beiträge zur quantitativen Analyse von Nanomaterialien für die Erarbeitung einer Bestimmungsmöglichkeit ihrer Migrationswege im biologischen Gewebe (Kooperationsprojekt mit dem Forschungszentrum Borstel, Leibniz-Center for Medicine and Biosciences, Department of Pneumology)“*

11/2011 bis 07/2012 Promotion am DKI (Deutsches Kunststoff-Institut), Darmstadt

07/2012 bis heute Fortsetzung der Promotion am Fraunhofer LBF, Darmstadt  
(Integration des DKI in die Fraunhofer-Gesellschaft 07/2012)

Darmstadt, den 13.10.2015